III-3.618

STRUCTURA CORPULUI SOLID
Metode fizice de studiu

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Coperta de *Bogdan Vasile*

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IULIU POP și VASILE NICULESCU

STRUCTURA CORPULUI SOLID

METODE FIZICE DE STUDIU

303016
B.C.U. IASI

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
București — 1971

I. 16332
Univ. „Al. I. Cuza" Fac. de Fizică
— BIBL. DE FIZICĂ —
T. III-3618

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PREFAȚĂ

Despre fizica corpului solid apar în literatura mondială de specialitate din ce în ce mai multe lucrări care atestă interesul deosebit pe care acest domeniu de actualitate al fizicii îl suscită atît printre cercetători, cît și printre cei antrenați să aplice aceste cunoștințe în practică.

Literatura noastră științifică nu cunoaște pînă în prezent o lucrare de sinteză în această direcție și golul se resimțea atît în rîndul specialiștilor și al studenților, cît mai ales în rîndul unui larg public cu interese tehnice sau științifice în domeniul corpului solid. Lucrarea de față s-a născut tocmai din nevoia de a umple acest gol și cred că din acest punct de vedere va aduce servicii reale și se va dovedi utilă.

Autorii lucrînd la Universitatea din Cluj de mai mulți ani în acest domeniu, au organizat laboratoare și cercetări sistematice în multe dintre metodele descrise în carte. Deci lucrarea însumează și o bogată experiență personală, criteriu de selecție a liniilor principale dintr-un material imens și garanții cu privire la corectitudinea și la claritatea prezentării lor.

Ceea ce sare în ochi la răsfoirea lucrării este neobositul efort al autorilor de a permite cititorului o apropiere sistematică de tainele solidului plecînd de la fapte experimentale, dîndu-le un suport teoretic și elaborînd apoi metode precise de investigare a structurii și a legilor interne ale solidului. Pornind de la o bază clasică, cititorul ia cunoștință treptat cu structura ordonată a cristalului, este învățat s-o exploreze cu goniometrul, este introdus în calculul cristalelor și i se descrie metoda microscopică de investigare a rețelelor cristaline. Rezultatele recente, metodele avansate rezultă natural dintr-o evoluție plecînd de la datele cele mai elementare. O importanță deosebită și justificată este dată studiului prin raze X al structurii solidului. Este incontestabil că această metodă a dat și mai dă și în prezent rezultatele cele mai valoroase asupra dimensiunilor, geometriei și caracteristicilor rețelelor cristaline. Important este că autorii nu se rezumă la o prezentare generală, ci intră cu migală în detaliile aplicării metodei roentgenografice la diferite simetrii cristaline, discută diferitele variante ale procedeelor experimentale și dau detalii tehnice și experimentale. Capitolul este, incontestabil, util și pentru scopuri practice.

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

Nu se poate vorbi de studiul solidului prin raze X fără a vorbi de electronografie ceea ce se și face în continuarea metodelor prin difracție a structurii cristaline.

Solidul considerat un corp magnetic este analizat cu atenție, autorii concentrîndu-se mai ales pe metoda modernă a neutronografiei magnetice, foarte eficace pentru detectarea structurilor magnetice interne ale solidului; și aici se insistă asupra laturii experimentate a metodei. În fine, lucrarea se încheie cu o prezentare a teoriei structurii zonale a solidului, delimitînd noțiunile de dielectric, semiconductor și metal; urmînd stilul adoptat în lucrare, această teorie este fundamentată prin rezultatele metodelor experimentale adecuate: radiospectroscopia în diferitele ei forme (RES, RFM, RMN etc.). *Capitolul reprezintă, incontestabil, calea cea mai recentă și mai eficace de apropiere de structura solidului, care include și interacțiunea dintre nuclee, comportarea păturilor electronice, interacțiunile interatomice sau ionice.*

Vastitatea materialului este într-o vădită contradicție cu limitele impuse de spațiul tipografic; autorii au depus un efort de concentrare a materialului care în unele părți reprezintă un adevărat tur de forță. De aceea prezentarea este densă, dar tocmai prin aceasta oferă unui cititor interesat date concrete, tabele, calcule și metode care îi pot fi de un real folos. Într-un anumit sens, lucrarea este foarte bogată în informații utile și este probabil că mai ales de acestea are nevoie un cititor doritor să aplice efectiv cunoștințele asupra structurii solidului.

Sînt convins că prin apariția acestui volum literatura noastră științifică se îmbogățește cu o lucrare bună, utilă și scrisă ca să folosească, fapt îmbucurător pentru creșterea științei românești. Sînt convins că strădania autorilor va fi răsplătită de interesul publicului, căruia i-o recomand cu toată căldura.

Prof. dr. doc. VICTOR MERCEA
membru corespondent al Academiei R. S. România

BCU IASI / CENTRAL

CUVÎNT ÎNAINTE

Problemele legate de structura corpului solid, şi mai cu seamă cele legate de metodele fizice de studiu, prezintă un interes deosebit atît pentru fizicieni, cît şi pentru ingineri, chimişti, mineralogi. În acest sens am alcătuit o lucrare, care cuprinde principalele metode fizice de investigare a structurii corpului solid, cum sînt: metodele cristalografice, microscopia metalografică, electronică, autoionică şi metodele difractometrice şi radiospectroscopice. Prin modul de expunere al materialului, lucrarea poate fi de mare utilitate studenţilor din anii superiori de la facultăţile de fizică, chimie, geologie, şi ai institutelor politehnice.

La elaborarea lucrării am fost sprijiniţi de către prof. dr. doc. Ioan Ursu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, căruia îi exprimăm recunoştinţă profundă pe această cale. Mulţumiri sincere îi exprimăm de asemenea profesorului dr. docent A. Corciovei, pentru observaţiile şi sugestiile făcute cu ocazia citirii manuscrisului. Mulţumim în mod deosebit colaboratoarei noastre Eleonora Peculea, pentru interesul şi conştiinciozitatea cu care ne-a ajutat la culegerea şi executarea figurilor şi tabelelor din lucrare.

Autorii

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

Introducere 13

PARTEA ÎNTÎI

ELEMENTE DE CRISTALOGRAFIE

Pag.

1. **Stări structurale** 15
2. **Starea cristalină** 16
   2.1. Aranjarea reticulară 16
   2.1.1. Celula elementară 18
   2.2. Rețeaua inversă a cristalului 19
   2.2.1. Indicii Miller 22
   2.2.2. Distanța interplanară (d_{hkl}) 23
   2.2.3. Construcția rețelei inverse 24
   2.3. Puncte, direcții și plane în rețea 25
   2.3.1. Simbolul unui punct 25
   2.3.2. Simbolul unei direcții 25
   2.3.3. Simbolul planelor reticulare 26
   2.3.4. Notația fețelor unui cristal 28
   2.4. Rețele Bravais 29
   2.5. Simetria cristalelor 33
   2.5.1. Elemente și transformări de simetrie 34
   2.5.2. Clase de simetrie 36
3. **Goniometria** 39
   3.1. Goniometrul de aplicație 40
   3.2. Goniometrul de reflexie 40
   3.2.1. Goniometrul cu un singur cerc 41
   3.2.2. Goniometrul cu două cercuri sau goniometrul teodolit 41
4. **Reprezentarea grafică a cristalelor** 42
   4.1. Proiecția sferică 43
   4.2. Proiecția gnomonică 43
   4.3. Proiecția stereografică 44
   4.4. Proiecția ortografică 46
5. **Noțiuni de calcul al cristalelor** 48

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Univ. „AL. I. CUZA" Bibl. de Fizică

PARTEA A DOUA

METODE MICROSCOPICE DE STUDIU

Pag.

1. **Microscopia metalografică** 51
   1.1. Principiul de construcție și de funcționare al microscopului metalografic. 52
   1.2. Metoda de preparare a probelor 53
   1.3. Analiza microstructurii sistemelor metalice. 54
   1.4. Studiul structurii domeniilor de magnetizare spontană 56
2. **Microscopia electronică** 60
   2.1. Elemente de optică electronică 61
   2.2. Principiul de construcție al microscopului electronic 63
   2.3. Metode de cercetare a preparatelor 68
   2.3.1. Metode directe 68
   2.3.2. Metode indirecte 69
   2.4. Studiul structurii și al defectelor de structură 70
   2.4.1. Microscopia Lorentz 70
   2.4.2. Studiul structurilor periodice 73
3. **Microscopia autoionică** 75
   3.1. Principiul autoionizării. 75
   3.2. Proiectorul ionic 76
   3.3. Puterea de rezoluție a proiectorului ionic 77
   3.4. Metodica experimentală în microscopia autoionică 79
   3.5. Unele aplicații ale microscopiei autoionice 79
   3.5.1. Observarea rețelei atomice în cristalul ideal 79
   3.5.2. Studiul defectelor cristaline 80

PARTEA A TREIA

METODE DE DIFRACȚIE ÎN STUDIUL SOLIDULUI

1. **Studiul structurii solidului cu ajutorul razelor X** 83
   1.1. Teoria elementară a difracției razelor X. 83
   1.1.1. Spectrul continuu al razelor X 85
   1.1.2. Spectrul caracteristic al razelor X 88
   1.1.3. Spectre secundare de raze X 91
   1.1.4. Absorbția și difuzia razelor X 91
   1.2. Difracția razelor X 100
   1.2.1. Difracția razelor X pe rețeaua cristalină 100
   1.2.2. Interferența în substanțe policristaline 104
   1.2.3. Factorul de structură 106
   1.2.4. Factorul termic 110
   1.2.5. Factorul de repetare 112
   1.2.6. Factorul Lorentz 112
   1.2.7. Factorul de absorbție 113
   1.2.8. Expresia generală a intensității integrale 114
   1.3. Analiza roentgenografică a structurii corpurilor. 114
   1.3.1. Metoda cristalului fix (metoda Laue) 115

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pag.

1.3.2. Metoda cristalului rotitor 118
1.3.3. Metoda pulberilor cristaline 123
1.4. Descifrarea roentgenogramelor pulberilor 128
1.4.1. Metoda grafică de stabilire a indicilor 128
1.4.2. Metoda analitică de indexare a roentgenogramelor 132
1.4.3. Metoda rețelei inverse pentru descifrarea roentgenogramelor 140
1.5. Instrumente de analiză bazate pe difracția razelor X 147
1.5.1. Spectrometre de raze X 147
1.5.2. Difractometre de raze X 148
2. Difracția de electroni 150
2.1. Principiul difracției electronilor 150
2.2. Sfera de reflexie a lui Ewald 158
2.3. Metodica experimentală în difracția de electroni (camera pentru difracția electronică) 158
2.4. Aplicațiile difracției de electroni 159
2.4.1. Tipuri principale de electronograme 159
2.4.2. Unele complicații ale electronogramelor punctuale 164
3. Studiul structurilor magnetice prin difracție de neutroni 166
3.1. Elemente de fizică a neutronilor 166
3.1.1. Natura ondulatorie a neutronului 166
3.1.2. Monocromatizarea fasciculului de neutroni 168
3.1.3. Împrăștierea neutronilor pe atomi 169
3.1.4. Difracția pe cristale 173
3.1.5. Împrăștierea magnetică 174
3.2. Neutronografia magnetică 183
3.2.1. Structurile magnetice și descrierea lor 184
3.2.2. Determinarea structurilor magnetice prin difracție de neutroni 189
3.3. Tehnica experimentală în difracția de neutroni 201
3.3.1. Monocromatizarea fasciculului de neutroni 201
3.3.2. Spectrometre de neutroni 203

PARTEA A PATRA

METODE RADIOSPECTROSCOPICE DE STUDIU A STRUCTURII ÎN CORPUL SOLID

1. Nivele de energie și structura zonală 207
1.1. Structura energetică a atomilor 207
1.1.1. Despicarea Zeeman și despicarea Stark a nivelelor energetice ale atomului 213
1.2. Structura zonală a corpului solid 215
1.2.1. Electronul în cristalul ideal 215
1.2.2. Suprafața Fermi a metalelor 233
2. Rezonanța electronică de spin 240
2.1. Susceptibilitatea magnetică 240
2.1.1. Susceptibilitatea magnetică dinamică 244

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pag.

2.2. Principiul fenomenului de rezonanţă electronică de spin . . . 245
2.3. Studiul interacţiunilor ionului paramagnetic 247
2.3.1. Interacţiunea fină 247
2.3.2. Interacţiunea hiperfină 252
2.3.3. Hamiltonianul de spin 255
2.4. Metodica experimentală în RES 272
2.4.1. Spectrometre de tip direct 273
2.4.2. Spectrometre de tip heterodină 275
2.4.3. Parametrii spectrometrelor RES 276
3. **Metoda rezonanţei feromagnetice** 277
3.1. Principiul fenomenului de RFM 279
3.1.1. Condiţia de rezonanţă 279
3.1.2. Forma liniei de RFM 285
3.2. Metodica experimentală în RFM 295
4. **Rezonanţa magnetică nucleară** 297
4.1. Nucleul atomic şi modele nucleare 297
4.1.1. Modelul nucleului în pături 298
4.2. Principiul fenomenului de rezonanţă magnetică nucleară . . . 301
4.2.1. Descrierea cuantică a fenomenului de rezonanţă magnetică nucleară 305
4.2.2. Susceptibilitatea magnetică nucleară 313
4.2.3. Studiul general al interacţiunilor şi formei liniei RMN . . . 317
4.2.4. Procese tranzitorii şi ecoul de spin 331
4.3. Metodica experimentală a rezonanţei nucleare 334
4.3.1. Metode staţionare 335
4.3.2. Metode în impulsuri 338
4.3.3. Tipuri de spectrometre de rezonanţă nucleară 339
Bibliografie 341
Anexă 344

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

INTRODUCERE

Cristalul, din punctul de vedere al structurii atomice, poate fi privit ca fiind format din ansamblul a două subsisteme relativ independente (particule grele și particule ușoare) : scheletul ionic al rețelei cristaline și norul electronilor colectivizați.

În nodurile rețelei cristaline sînt dispuse nucleele atomilor și acea parte a învelișului electronic care nu este supusă deformărilor sub influența interacțiunilor dinamice dintre atomii vecini din rețea.

Electronii periferici ai atomului liber, sau cu alte cuvinte, electronii de valență, prin formarea stării condensate (stării solide) în cristal, suferă o modificare radicală a caracterului mișcării lor, în sensul că diametrul păturii electronilor de valență din atomul izolat depășește cu mult valoarea parametrului reticular și electronii devin colectivizați.

În funcție de caracterul acestei deformări a învelișului electronic și de caracterul modificării stării electronilor de valență, se generează diferitele tipuri de cristale cu diversele variante ale tipului de legătură : cristale cu legătură metalică, semiconductoare, ionică sau moleculară. În realitate, cel mai frecvent intervin cazurile intermediare, cu o hibridizare a tipurilor de legătură (un amestec al acestora), una dintre ele avînd rolul predominant, fapt care determină tipul de cristal despre care s-a amintit.

În considerațiile teoretice asupra corpului solid se alege modelul și se fac diverse aproximații. Astfel, în aproximația adiabatică, scheletul rețelei cristaline se consideră imobil, ca o sursă de forțe exterioare cu o simetrie determinată, față de care sistemul electronic se micșă independent. În a doua aproximație se ia în considerare și mișcarea ionilor din nodurile rețelei cristaline (mișcarea oscilatorie în jurul poziției de echilibru). Cuantificarea acestor mișcări conduce la imaginea unui gaz ideal, format din cvasiparticule (excitații elementare) care nu interacționează între ele, sau, cu alte cuvinte, din unde elastice sau fononi. În cadrul acestui sistem, spectrul energetic al excitațiilor elementare prezintă și alte ramuri, a căror natură este însă determinată de aspectul concret al comportării fizice, adică de faptul dacă respectivul cristal este metal, semiconductor, dielectric, fero- sau antiferomagnetic, segneto-sau antisegnetoelectric, supraconductor etc.

BCU ... PTY LIBRARY

Inițial teoria corpului solid se referea la descrierea cristalului ideal etapă care, fără îndoială, a condus la importante rezultate și concluzii. În realitate, noțiunea de cristal ideal este numai o construcție teoretică, pentru că toate cristalele, fără excepție, prezintă defecte de structură de tipul vacanțelor, atomilor interstițiali, atomilor de impuritate substituiți în rețea de tipul dislocațiilor etc. Prezența acestor defecte modifică în mod esențial caracterul spectrului energetic și conduce la însușiri fizice deosebite de cele ale cristalului ideal [1], [2].

La prima vedere s-ar părea că studiul defectelor și al centrilor de impurități din cristale este lipsit de interes, atît pentru teorie, cît și pentru aplicațiile practice. În realitate, aici s-au obținut cele mai spectaculoase rezultate. Tehnica semiconductorilor, electronica cuantică etc. ar fi fost de neconceput fără un asemenea studiu. Tehnologia materialelor pentru construcțiile de mașini nu ar fi dobîndit un asemenea progres fără studii prealabile de impurificare a metalelor pure, de elaborare a oțelurilor și a fontelor speciale, a aliajelor feroase și neferoase etc.

Iată, prin urmare, motivul pentru care am considerat utilă elaborarea unei lucrări care să pună la dispoziția cititorului metodele de studiu în structura corpului solid, care în prezent a cucerit un front atît de larg.

Metodele de studiu a structurii corpului solid sînt prezentate pornind de la forma exterioară și simetria cristalelor, deci metodele cristalografice și goniometrie, pentru ca apoi să se continue cu metodele microscopice, cum sînt microscopia metalografică, microscopia electronică, autoionică precum și cu metodele difractometrice și radiospectroscopice.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY

Partea întîi

ELEMENTE DE CRISTALOGRAFIE

1. Stări structurale

În general, substanța se prezintă în trei stări de agregare (gazoasă, lichidă și solidă). Starea solidă corespunde tipurilor de stări structurale amorfă, nematică, colesterică, smectică și cristalină [3].

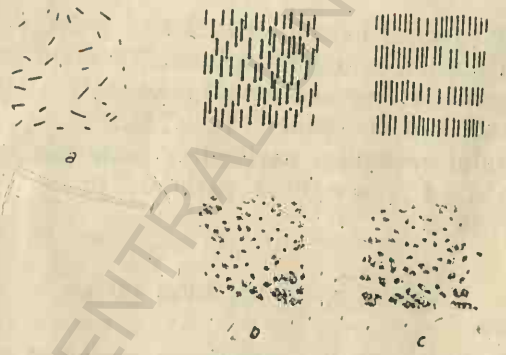


Fig. 1. I

Starea amorfă constă din dispunerea dezordonată a particulelor materiale ce nu prezintă o aranjare regulată (fig. 1.I.*a*)

Starea nematică prezintă o oarecare aranjare regulată unidimensională a particulelor alungite și fibrilare, denumită aranjare aperiodică (fig. 1.I.*b*).

Starea colesterică este creată de particule alungite, spiriforme, care au tendința de a se uni în agregate cu axe paralele unidimensional, ca și în starea nematică.

Starea smectică constă dintr-o așezare tabulară a particulelor, care se aranjează în agregate cu fețe tabulare paralele (aranjare bidimensio-

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

nală), ale căror plane sînt dispuse periodic (fig. 1.I.c). Stările structurale nematică, colesterică şi smectică se mai numesc *stări mezomorfe* şi constituie stări de tranziţie între starea amorfă şi cea cristalină.

Starea cristalină prezintă o aranjare periodică a particulelor componente după cele trei direcţii spaţiale, corpul avînd o formă geometrică mărginită de feţe plane, muchii şi colţuri, cu o simetrie remarcabilă.

Ca urmare a cristalizării, sustanţa primeşte o serie de caractere fizice, care devin proprietăţi intrinseci, grupate în două categorii: *scalare* şi *vectoriale*. Proprietăţile vectoriale pot fi continue, în cazul substanţelor amorfe, şi discontinue la substanţele cristaline. Substanţele sînt *izotrope* cînd proprietăţile nu variază cu direcţia şi *anizotrope* în caz contrar. În sfîrşit, omogenitatea corpurilor poate fi statistică sau reală, în funcţie de distribuţia punctelor materiale în jurul unor puncte echivalente: dacă este neregulată la scara atomică, dar este omogenă în medie, sau este regulată atît în detaliu, cît şi în medie.

2. Starea cristalină

2.1. *Aranjarea reticulară*

În cadrul omogenităţii reale cristaline se pot distinge în funcţie de direcţiile spaţiale: aranjarea unidimensională (*dreaptă* sau şirul *reticular*), aranjarea bidimensională (*reţeaua plană*) şi aranjarea tridimensională (*reţeaua tridimensională* sau *cristalină*) [3] — [5].

În cazul şirului reticular, particulele materiale se dispun periodic (fig. 2.I), distanţa $A_i\ A_{i+1} = a$ fiind perioada şirului reticular. Ecuaţia dreptei reticulare va fi

$$\vec{a}_n = n_1 \vec{a}_1, \qquad n_1 \text{ fiind întreg}. \tag{1.I}$$

În cazul planului reticular, aranjarea periodică a particulelor materiale poate fi cu aceeaşi perioadă, sau cu perioade diferite pe cele două direcţii (fig. 3.I), astfel că $A_0A_1 = a_1$ şi $A_0A_1' = a_2$. În acest caz, ecuaţia vectorială a planului reticular va fi

$$\vec{a}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2, \qquad n_1, n_2 \text{ fiind întregi}. \tag{2.I}$$

Aici paralelogramul $A_0A_1C_{11}\ A_1'$ se numeşte paralelogram *primitiv* sau *poligon generator*, iar punctele A_0, A_1 ... se numesc *nodurile planului reticular*.

În cazul rețelei tridimensionale, dacă se ia un punct ca origine și dreptele reticulare care trec prin el: A_0A_1; A_0A_1'; A_0A_1'' ca axe de coordonate (fig. 4.I), se poate scrie ecuația vectorială a rețelei:

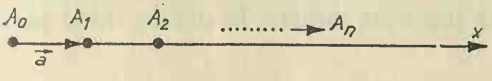


Fig. 2. I

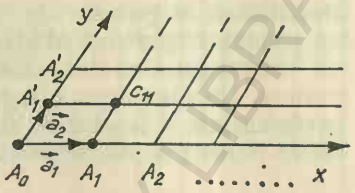


Fig. 3. I

$$\vec{a}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \qquad (3.I)$$

unde n_1, n_2, n_3 sînt numere întregi pozitive sau negative, iar sistemul de vectori $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ (sau pe scurt $\vec{a}_i$) se numesc vectorii de bază ai rețelei

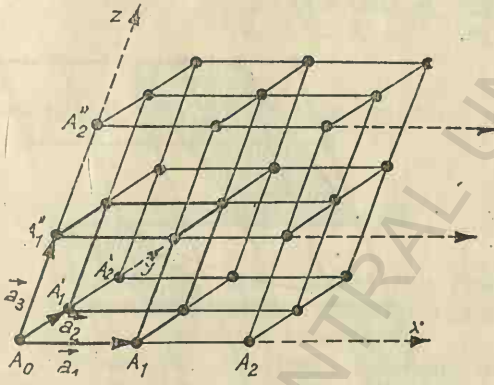


Fig. 4. I

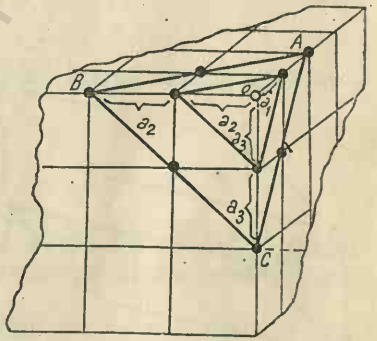


Fig. 5. I

cristaline. Dacă, în general, se supune rețeaua unei translații de exemplu $\vec{T} = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$, atunci rețeaua se transformă în ea însăși, fapt care se poate observa foarte ușor din periodicitatea rețelei.

Dacă prin trei puncte * ale rețelei se duce un plan, acesta va întîlni și alte puncte și va constitui un nou plan reticular. Fie, de exemplu, planul ABC (fig. 5.I), care taie pe cele trei direcții ale rețelei paralelipipedice segmentele $OA = 2a_1$, $OB = 2a_2$, $OC = 2a_3$. Acest plan reticular este paralel cu un alt plan care va avea parametrii $(1/2)OA = a_1$; $(1/2)OB = a_2$;

* Prin puncte ale rețelei se subînțeleg atomii, ionii sau moleculele care constituie rețeaua.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$(1/2)OC = a_3$. Orice plan reticular din reţeaua spaţială este determinat de trei parametri, care formează un raport raţional:

$$m_1a_1 : m_2a_2 : m_3a_3.$$

Densitatea de puncte ale reţelei cuprinse într-un plan reticular constituie un indiciu important al structurii cristalelor reale: astfel, feţele probabile ale cristalelor sînt delimitate de plane reticulare cu densitate maximă de puncte. De asemenea o lege a creşterii monocristalelor indică dezvoltarea preferenţială a feţelor cu densitate mare de puncte, în detrimentul planelor cu densitate mai scăzută.

2.1.1. Celula elementară

Intersecţia planelor reticulare paralele cu cele trei axe luate ca axe de coordonate dă naştere la o serie de paralelipipede elementare, care se numesc *celule elementare*. Celula elementară poate fi caracterizată prin cei trei vectori $\vec{a}_i$ care definesc *axele cristalografice* ale celulei şi prin cele trei unghiuri α_{ij} formate de vectorii $\vec{a}_i$ şi $\vec{a}_j$ (fig. 6.I).

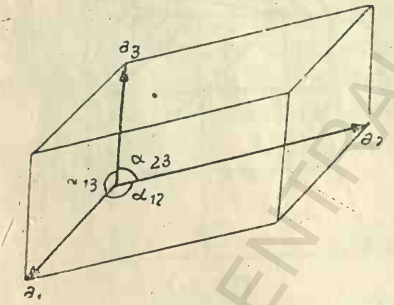


Fig. 6. I

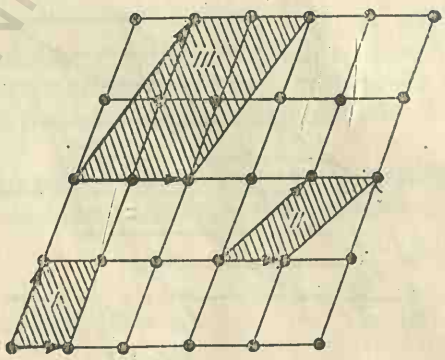


Fig. 7. I

În acest caz, sistemul de mărimi $\vec{a}_i$; α_{ij} formează parametrii reţelei, iar volumul celulei este dat de relaţia

$$\Omega_0 = (\vec{a}_1[\vec{a}_2\vec{a}_3]) = (\vec{a}_3\ [\vec{a}_1\vec{a}_2]) = (\vec{a}_2[\vec{a}_3\vec{a}_1]). \qquad (4.I)$$

Celula elementară are proprietatea că fiecare colţ al său poate fi considerat ca *echivalent* din punctul de vedere al distribuirii spaţiale, cu alte cuvinte fiecare colţ al celulei este identic înconjurat.

În general, alegerea vectorilor de bază $\vec{a}_i$ într-o reţea nu este univocă. Acest lucru se poate ilustra simplu cu ajutorul unei reţele bidimensionale.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Astfel celulele I, II (fig. 7.I) au vectorii $\vec{a}_i$ diferiți, dar au același „volum". Acest tip de rețea care conține un singur punct pe celulă se numește *simplă* sau *primitivă*. În cazul cînd celula conține mai mulți atomi se numește neprimitivă, exemplu fiind celula III (fig. 7. I). Numărul atomilor rețelei dintr-o celulă tridimensională este dat de relația

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_c}{8}, \tag{5.I}$$

unde N_i este numărul punctelor interioare, N_f numărul punctelor pe fețe și N_c numărul punctelor din colțuri. În general, sînt folosite în practică celule neprimitive, care, deși au mai multe puncte, oferă o simetrie mai mare rețelei.

Trecerea de la o rețea cu parametrii de bază $\vec{a}_i$ la o rețea cu parametrii $\vec{a}'_j$ se face cu ajutorul transformărilor

$$\vec{a}_i = \sum_j \sigma_{ij} \vec{a}'_j; \qquad \vec{a}'_j = \sum_i \tau_{ij} \vec{a}_i, \tag{6.I}$$

unde σ_{ij}, τ_{ij} pot primi valori pozitive, negative, întregi sau fracționare.

2.2. *Rețeaua inversă a cristalului*

Noțiunea de *rețea inversă* sau *reciprocă* a fost introdusă datorită simplificării considerabile a calculului în numeroase probleme de structură, în special de structură Roentgen.

Proprietatea principală a rețelei cristaline ideale o constituie dispunerea periodică a atomilor în spațiu, care se descrie prin operația de translație

$$\vec{T} = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3. \tag{7.I}$$

Este evident că mărimi ca potențialul electric sau densitatea de sarcină electronică sînt funcții periodice spațiale în cristal, adică

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T}). \tag{8.I}$$

Utilizînd un sistem de axe de coordonate oblice ξ_1, ξ_2, ξ_3, orientate după vectorii de bază $\vec{a}_i$, se dezvoltă funcția $V(\vec{r})$ în serie Fourier, care este periodică în variabilele ξ_i cu perioadele a_i :

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

$$V(\vec{r}) = \sum_{k_1=-\infty}^{\infty} \sum_{k_2=-\infty}^{\infty} \sum_{k_3=-\infty}^{\infty} V_{k_1k_2k_3}\, e^{2\pi i \left(\frac{k_1\xi_1}{a_1}+\frac{k_2\xi_2}{a_2}+\frac{k_3\xi_3}{a_3}\right)}, \tag{9.I}$$

unde k_i $(i = 1, 2, 3)$ sînt numere întregi [6].

Trecerea de la coordonate oblice la cele rectangulare se poate face cu relaţiile de transformare

$$\xi_i = \sum_j \sigma_{ij}\, x_j, \tag{10.I}$$

unde σ_{ij} sînt coeficienţi care depind de unghiurile dintre axele oblice şi rectangulare. În felul acesta, expresia (9.I) devine

$$V(\vec{r}) = \sum_{b_1} \sum_{b_2} \sum_{b_3} V_{b_1b_2b_3}\, e^{2\pi i (b_1x_1+b_2x_2+b_3x_3)}, \tag{11.I}$$

unde b_1, b_2, b_3 sînt coeficienţi care depind de σ_{ij}, k_i, a_i. Considerînd b_i ca fiind componente ale vectorului $\vec{b}$, rezultă

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}}\, e^{2\pi i (\vec{b}\,\vec{r})}, \tag{12.I}$$

unde vectorul $\vec{b}$ se determină din condiţia de periodicitate (8.I)

$$V(\vec{r}+\vec{T}) = \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}}\, e^{2\pi i \vec{b}\,(\vec{r}+\vec{T})} = \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}}\, e^{2\pi i (\vec{b}\,\vec{r})}\, e^{2\pi i (\vec{b}\,\vec{T})} = V(\vec{r}), \tag{13.I}$$

de unde $e^{2\pi i (\vec{b}\,\vec{T})} = 1$, deci

$$(\vec{b}\,\vec{T}) = m_1 (\vec{b}\,\vec{a}_1) + m_2 (\vec{b}\,\vec{a}_2) + m_3 (\vec{b}\,\vec{a}_3), \tag{14.I}$$

care este întreg pentru toate numerele întregi m_1, m_2, m_3, posibil numai dacă

$$(\vec{b}\,\vec{a}_1) = g_1;\ (\vec{b}\,\vec{a}_2) = g_2;\ (\vec{b}\,\vec{a}_3) = g_3, \tag{15.I}$$

g_i fiind numere întregi arbitrare. Relaţiile (15.I) definesc vectorul $\vec{b}$. Pentru rezolvarea acestor ecuaţii se consideră $\vec{b}$ necunoscut, descompus după trei vectori necoplanari $[\vec{a}_1\vec{a}_2]$, $[\vec{a}_2\vec{a}_3]$, $[\vec{a}_3\vec{a}_1]$, deci

$$\vec{b} = \alpha[\vec{a}_1\vec{a}_2] + \beta\ [\vec{a}_2\vec{a}_3] + \gamma\,[\vec{a}_3\vec{a}_1], \tag{16.I}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

α, β, γ fiind factori scalari care urmează a fi determinaţi. Din (15.I) şi (16.I) rezultă

$$\begin{aligned}(\vec{b}\,\vec{a}_1) &= \beta(\vec{a}_1\,[\vec{a}_2\vec{a}_3]) = g_1,\\ (\vec{b}\,\vec{a}_2) &= \gamma\,(\vec{a}_2\,[\vec{a}_3\vec{a}_1]) = g_2,\\ (\vec{b}\vec{a}_3) &= \alpha(\vec{a}_3\,[\vec{a}_1\vec{a}_2]) = g_3,\end{aligned} \tag{17.I}$$

de unde

$$\alpha = \frac{g_3}{\Omega_0},\ \beta = \frac{g_1}{\Omega_0},\ \gamma = \frac{g_2}{\Omega_0}\,. \tag{18.I}$$

Astfel vectorul $\vec{b}$ se va scrie sub forma

$$\vec{b} = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3 \equiv \vec{b}_g, \tag{19.I}$$

unde

$$\vec{b}_1 = \frac{[\vec{a}_2\,\vec{a}_3]}{\Omega_0}\,;\ \vec{b}_2 = \frac{[\vec{a}_3\,\vec{a}_1]}{\Omega_0}\,;\ \vec{b}_3 = \frac{[\vec{a}_1\,\vec{a}_2]}{\Omega_0}\,. \tag{20.I}$$

Se verifică uşor că

$$\vec{b}\vec{T} = \vec{b}_g\vec{T} = \text{întreg} = n_1g_1 + n_2g_2 + n_3g_3 \tag{21.I}$$

şi

$$\vec{a}_i\vec{b}_k = \delta_{ik} = \begin{cases} 0 & i \neq k \\ 1 & i = k. \end{cases}$$

Vectorii $\vec{b}_i$ sînt vectorii de bază ai reţelei inverse, iar $\vec{T}$ şi $\vec{b}_g$ sînt vectorii reţelei directe şi inverse, $\vec{b}_i$ avînd dimensiunile inverse unei lungimi. Reţeaua infinită construită cu vectorii de bază $\vec{b}_i$ se numeşte *reţea inversă*, spaţiul reţelei inverse avînd dimensiunea (L^{-3}). Paralelipipedul construit cu vectorii $\vec{b}_i$ se numeşte celulă elementară a reţelei inverse şi are volumul dat de

$$(\vec{b}_1[\vec{b}_2\vec{b}_3]) = \frac{1}{\Omega_0}\,. \tag{22.I}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din relaţiile (20.I) se pot deduce unghiurile β_{ij} dintre vectorii de bază $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$:

$$\cos\beta_{12} = \frac{(\vec{b}_1\vec{b}_2)}{|\vec{b}_1||\vec{b}_2|} = \frac{[\vec{a}_2\vec{a}_3]\,[\vec{a}_3\vec{a}_1]}{|\vec{b}_1||\vec{b}_2|\;\Omega_0^2}, \tag{23.I}$$

sau, ştiind că

$$[\vec{a}_2\vec{a}_3]\,[\vec{a}_3\vec{a}_1] = (\vec{a}_3\,\vec{a}_2)\,(\vec{a}_3\vec{a}_1) - \vec{a}_3^2(\vec{a}_2\vec{a}_1), \tag{24.I}$$

rezultă

$$\cos\beta_{12} = \frac{\cos\alpha_{23}\cos\alpha_{13} - \cos\alpha_{12}}{\sin\alpha_{23}\sin\alpha_{13}} \tag{25.I}$$

şi analog

$$\cos\beta_{13} = \frac{\cos\alpha_{23}\cos\alpha_{12} - \cos\alpha_{13}}{\sin\alpha_{23}\sin\alpha_{12}}, \tag{26.I}$$

$$\cos\beta_{23} = \frac{\cos\alpha_{13}\cos\alpha_{12} - \cos\alpha_{23}}{\sin\alpha_{13}\sin\alpha_{12}}. \tag{27.I}$$

Din cele de mai sus rezultă uşor că, dacă reţeaua directă este cubică, şi reţeaua inversă este cubică, avînd modulul vectorilor de bază $b_1 = b_2 = b_3 = 1/a$, a fiind modulul vectorului de bază al reţelei directe.

2.2.1. Indicii Miller

Strîns legată de reţeaua inversă este noţiunea de indici Miller. În general, planele reţelei cristaline pot fi indicate prin distanţele de la origine pînă la punctele unde intersectează axele de coordonate (fig. 8.I). Inversele acestor valori, luînd parametrii (a_i) pe cele trei axe ca unitate, formează indicii planului sau *indicii Miller*, care se notează în paranteze rotunde (*hkl*). Determinarea indicilor Miller se poate face într-un mod relativ simplu. Se scriu distanţele intersecţiilor $A_1A_2A_3$ faţă de origine (fig. 8.I):

$$\frac{2}{4} : \frac{4}{4} : \frac{2}{4} \quad \text{sau} \quad \frac{1}{2} : \frac{2}{2} : \frac{1}{2},$$

BCU CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

apoi inversele acestor valori $\frac{2}{1} : \frac{2}{2} : \frac{2}{1}$. Se aduce la același numitor, rezultînd numărătorii 4:2:4. Se iau cele mai mici numere întregi care să fie în același raport, adică 2 : 1 : 2. Setul (212) formează indicii Miller ai planului P.

În general, indicii Miller (hkl), definesc o familie de plane paralele între ele și echidistante (echivalente) și nu un singur plan.

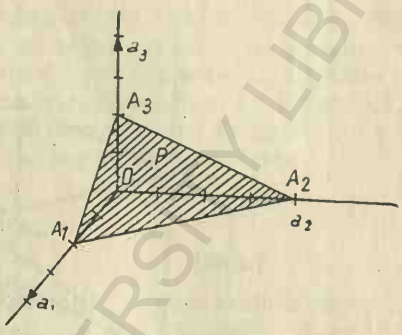


Fig. 8.I

2.2.2. Distanța interplanară (d_{hkl})

Considerînd un plan definit de indicii Miller (hkl), se poate demonstra ușor că vectorul rețelei inverse $\vec{o}_g$ (19.I) este perpendicular pe acest plan dacă $g_1 : g_2 : g_3 = h : k : l$.

Într-adevăr, se observă că vîrfurile vectorilor $\frac{\vec{a}_1}{h}$, $\frac{\vec{a}_2}{k}$, $\frac{\vec{a}_3}{l}$ se găsesc în planul (hkl), respectiv vectorii $\left(\frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_2}{k}\right)$ și $\left(\frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_3}{l}\right)$ se găsesc de asemenea în acest plan. Dacă se definește vectorul $\vec{b}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ paralel cu vectorul $\vec{b}_g$, atunci produsele scalare

$$\vec{b}_{hkl}\left(\frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_2}{k}\right) = 0\,,$$
$$\vec{b}_{hkl}\left(\frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_3}{l}\right) = 0 \qquad (28.I)$$

și deci $\vec{b}_{hkl}$ este perpendicular pe planul (hkl) și condiția de paralelism $\vec{b}_{hkl} \| \vec{b}_g$ este $g_1 : g_2 : g_3 = h : k : l$, ceea ce era de demonstrat.

Considerînd vectorul unitar $\vec{n} = (\vec{b}_{hkl}/b_{hkl})$ normal la planele (hkl), se poate arăta că distanța interplanară d_{hkl} dintre două plane vecine ale familiei (hkl) este b_{hkl}^{-1}. Într-adevăr;

$$d_{hkl} = \left(\frac{\vec{a}_1}{h}\vec{n}\right) = \frac{1}{h}\frac{1}{b_{hkl}}\vec{a}_1(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) = b_{hkl}^{-1}, \qquad (29.I)$$

unde $\vec{a}_1$ este vectorul de bază al rețelei directe.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

2.2.3. Construcția rețelei inverse

Pentru construcția rețelei inverse se ține cont de următoarele:

— originea axelor de coordonate în rețeaua inversă coincide cu originea coordonatelor în rețeaua directă;

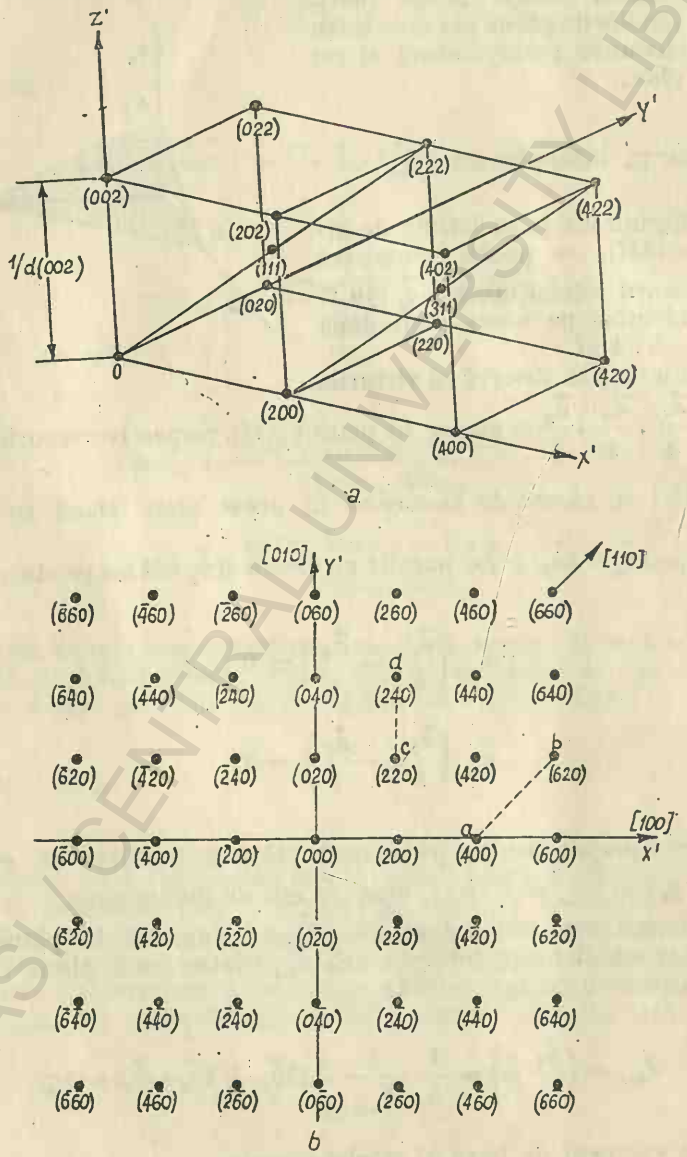


Fig. 9.I

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

— nodurile rețelei inverse sînt așezate față de originea axelor la distanțele $1/d_{hkl}$ în direcțiile perpendiculare pe planele (hkl) în rețeaua cristalină și sînt dispuse periodic. Axele rețelei inverse OX', OY', OZ' sînt perpendiculare pe planele rețelei directe YOZ, ZOX, XOY, iar în cazul rețelei cubice coincid cu axele rețelei cubice.

Spre exemplu, rețeaua inversă a unei rețele cubice cu fețe centrate de parametru a este o rețea cubică cu volum centrat de parametru $2/a$, iar pentru un cub cu volum centrat de parametru a va corespunde în rețeaua inversă un cub cu fețe centrate de parametru $2/a$. În figura 9.I.*a* este dată rețeaua inversă la un cub cu fețe centrate, iar în figura 9.I.*b* o parte a planului $X'OY'$ a rețelei inverse cubice cu fețe centrate.

2.3. *Puncte, direcții și plane în rețea*

Pentru a descrie structura reticulară a unui cristal, trebuie să se definească într-un mod oarecare pozițiile relative ale punctelor, direcțiilor și planelor în rețea față de sistemul de coordonate ales. Dată fiind periodicitatea rețelei, este suficient să se descrie doar geometria unei singure celule elementare.

2.3.1. Simbolul unui punct

Alegînd ca axe de coordonate axele cristalografice ale cristalului, care sînt paralele cu muchiile paralelipipedului elementar al structurii reticulare și ca origine a axelor punctul O (fig. 10.I), coordonatele punctelor se vor indica prin lungimea numerică corespunzătoare pe fiecare axă (luînd vectorii de bază ca unitari) numerele fiind așezate în paranteze duble. Astfel originea se notează [[000]], punctul A_1 — [[100]], A_2 — [[010]] etc. Simbolurile punctelor situate în interiorul sau în afara acestui paralelipiped elementar vor fi de forma $[[m_1 + r, m_2 + s, m_3 + t]]$, în care $[[m_1, m_2, m_3]]$ reprezintă simbolul colțurilor, iar r, s, t fracții raționale. Astfel, de exemplu, pentru punctul A_3 — [[1/2 1/2 1/2]] corespunde $[[m_1\ m_2\ m_3]]$ la [[000]] și r, s, t egale cu 1/2, 1/2, 1/2. În fond, r, s, t poate fi considerat ca un operator care, aplicat punctului $[[m_1, m_2, m_3]]$, îl translatează din poziția inițială în poziția $[[m_1 + r, m_2 + s, m_3 + t]]$.

2.3.2. Simbolul unei direcții

Direcțiile liniilor se dau prin coordonatele liniilor paralele cu ele și care trec prin origine. Acestea formează indicii direcțiilor și se notează în paranteze drepte $[u, v, w]$ (fig. 11.I). Indicii negativi se notează barat $\overline{u}$, $\overline{v}$, $\overline{w}$. Direcțiile obținute din simetrie sînt numite *direcțiile formei* și un set din aceste direcții sînt reprezentate prin indicii uneia dintre direc-

țiile echivalente în paranteze <>. De exemplu, pentru diagonalele cubului [111], [1$\bar{1}$1], [11$\bar{1}$], [$\bar{1}$11], direcțiile formei se notează <111>, diagonalele fiind echivalente față de simetria cubului.

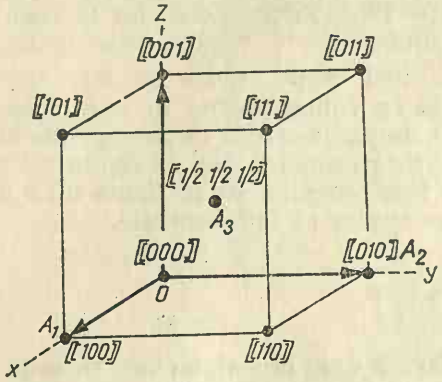


Fig. 10.I

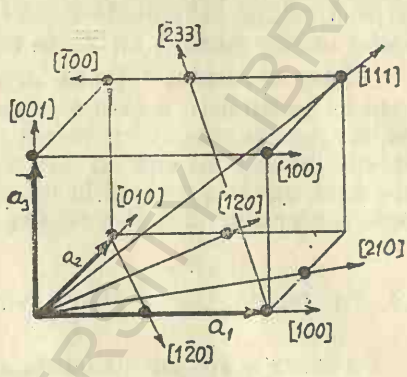


Fig. 11.I

2.3.3. Simbolul planelor reticulare

Planele reticulare, după cum s-a arătat în 2.2.1, se notează cu paranteze rotunde cu ajutorul indicilor Miller (*hkl*). Astfel indicii Miller pentru diferite plane sînt dați în figura 12.I.

Din considerentele de mai sus se vede că :

— indicii Miller definesc un sistem de plane paralele și nu unul singur ;

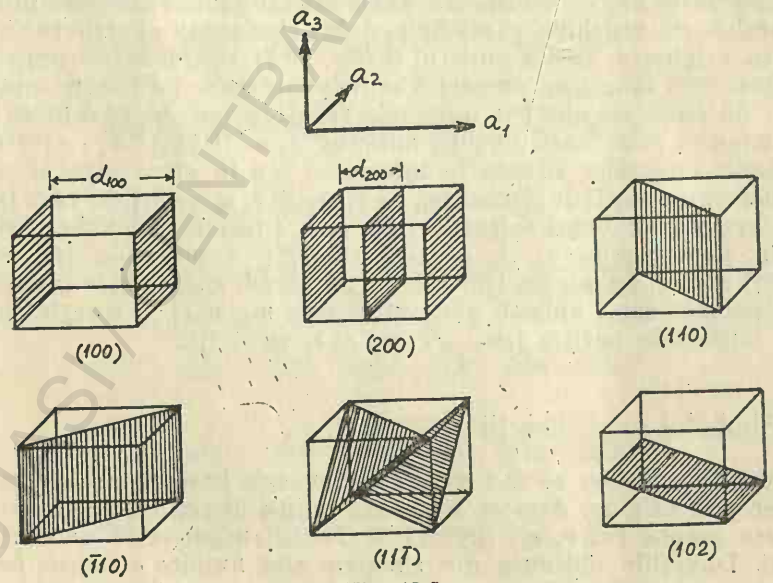


Fig. 12.I

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

— în planele paralele cu una dintre axele de coordonate, indicele Miller respectiv este zero;

— planele a căror indici sînt negativi unul față de altul, sînt paralele și sînt dispuse de o parte și de alta a originii;

— planele (*nh nk nl*) sînt paralele cu planele (*hkl*) și au între ele distanța $1/n$. Astfel setul de plane (222) vor fi de două ori mai apropiate între ele decît planele (111) cu care, bineînțeles, sînt paralele.

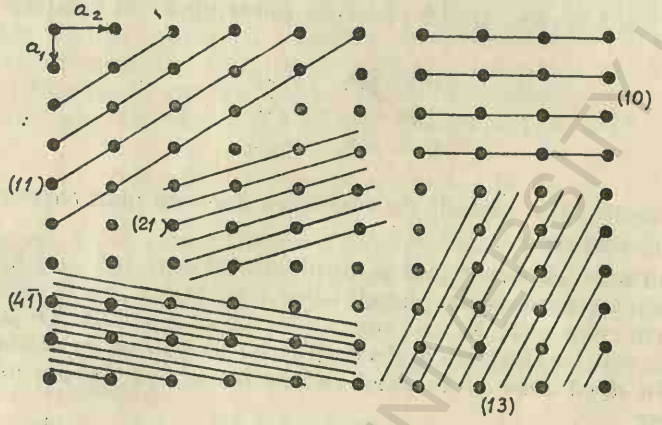


Fig. 13.I

O lege empirică în natură (descoperită de R. J. Haüy în 1784) este *legea indicilor raționali*, care arată că fețele cristalelor sînt întotdeauna compuse din numere mici întregi care rar depășesc valorile 3; 4. Astfel ele vor avea indici (100), (111) și nu (729). Planele cu indici mici au o densitate mai mare de puncte ale rețelei, iar planele cu indici mari o densitate mai mică. Astfel acest fapt se poate ilustra în cazul bidimensional din figura 13.I.

Distanța dintre plane este cu atît mai mică, cu cît indicii planului sînt mai mari. Pentru distanța dintre plane d_{hkl} sînt folosite relații simple în funcție de parametrii rețelei $d_{hkl} = f(a_i, \alpha_{ij})$.

În mod analog direcțiilor de formă se definesc *planele de formă*, ca fiind setul de plane echivalente relativ la proprietățile de simetrie ale cristalului *. În general, planele de formă au indici diferiți, dar același interval d_{hkl}. Planele de formă se notează $\{h\,k\,l\}$; astfel fețele cubului (100), (010), ($\bar{1}$00), (0$\bar{1}$0), (001), (00$\bar{1}$) constituie plane de formă de tipul {100}.

O caracteristică a cristalelor reale o constituie existența unei serii de fețe care se intretaie după muchii paralele între ele. Aceste fețe formează o *zonă*, respectiv fețele se numesc *cozonale* sau *tautozonale*. Se pot defini ca *plane de zonă* planele care sînt paralele cu o dreaptă, denumită *axa de*

* Planele echivalente pot fi obținute unele din altele printr-o transformare simplă de simetrie.

zonă. În acest caz, planele sînt indicate specificîndu-se indicii axei de zonă. Se poate demonstra simplu că, dacă axa de zonă are indicii $[uvw]$, orice plan de zonă (hkl) va satisface relaţia

$$hu + kv + lw = 0. \tag{30.I}$$

Pe de altă parte, două plane care se intersectează $(h_1\, k_1\, l_1)$ şi $(h_2\, k_2\, l_2)$ dau axa de zonă a cărei indici $[uvw]$ se determină din relaţiile

$$\begin{aligned} u &= k_1 l_2 - k_2 l_1, \\ v &= l_1 h_2 - l_2 h_1, \\ w &= h_1 k_2 - h_2 k_1, \end{aligned} \tag{31.I}$$

care pot constitui şi o metodă de verificare dacă un plan oarecare aparţine sau nu zonei respective.

Ţinînd cont că orice faţă a unui cristal este mărginită de muchii, respectiv se intersectează cu planele altor feţe, atunci, cu fiecare din aceste feţe, conform celor arătate mai sus, va forma cîte o zonă. De aici se poate enunţa *legea zonelor* (formulată de S. Weiss): *orice faţă de cristal face parte cel puţin din două zone şi în acest caz ea trebuie să fie paralelă cu axele ambelor zone*.

2.3.4. Notaţia feţelor unui cristal

În cristalele reale, poziţia feţelor unui cristal se determină de obicei dacă se cunosc parametrii fiecărei feţe în raport cu sistemul de coordonate ales (fig. 8.I). Se poate demonstra foarte simplu că, ducînd normala din centrul de coordonate la o faţă de parametri (a_1, a_2, a_3), cosinuşii directori φ_1, φ_2, φ_3 ai normalei sînt invers proporţionali cu parametrii feţei:

$$\varphi_1 : \varphi_2 : \varphi_3 = \frac{1}{a_1} : \frac{1}{a_2} : \frac{1}{a_3}. \tag{32.I}$$

Dacă se exprimă faţa respectivă prin ecuaţia

$$Ax + By + Cz = k. \tag{33.I}$$

unde A, B, C, k sînt constante pentru faţa respectivă, se poate arăta că între parametrii a_i şi constantele A, B, C există relaţia

$$A : B : C = \frac{1}{a_1} : \frac{1}{a_2} : \frac{1}{a_3}. \tag{34.I}$$

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

Rezultă că poziţia oricărei feţe din cristal faţă de un sistem oarecare de referinţă este definită dacă se cunoaşte fie raportul parametrilor feţelor $a_1 : a_2 : a_3$ (denumit şi raport axial, sau relaţie axială), fie raportul cosinuşilor directori sau a constantelor $A : B : C$.

De obicei se alege în cristal o faţă ca fundamentală şi se exprimă valorile tuturor celorlalte feţe în funcţie de constantele acesteia. Cunoscînd relaţia dintre faţa fundamentală şi celelalte feţe (relaţii care pot fi deduse, de altfel, din unghiurile dintre feţe), va fi suficient să se determine poziţia uneia dintre feţe în raport cu sistemul de referinţă ales pentru a calcula poziţia tuturor celorlalte feţe, deci să se scrie raportul axial al unei feţe oarecare în funcţie de raportul axial al feţei fundamentale. Între raportul axial al unei feţe oarecare PQR şi faţa fundamentală există relaţia

$$OP : OQ : OR = m_1a_1 : m_2a_2 : m_3a_3. \qquad (35.I$$

Valorile m_1, m_2, m_3 se numesc *lungimi numerice* sau *caracteristicile* feţei PQR.

Din cele relatate mai sus rezultă că poziţia feţelor unui cristal se va determina cu ajutorul, următoarelor mărimi, denumite *constante cristalografice*:

— unghiurile α_{12}, α_{13}, α_{23} dintre axele sistemului de referinţă, denumite *axe cristalografice*;

— raportul axial al feţei fundamentale $a_1 : a_2 : a_3$;

— indicii Miller ai feţelor (hkl).

De obicei în raportul axial se ia $a_2=1$, şi rezultă $a_1 : 1 : a_3$, a_1 şi a_3 fiind în general numere neraţionale, spre deosebire de indicii Miller (hkl), care sînt întotdeauna numere întregi.

2.4. Reţele Bravais

Dacă în vîrful unei celule elementare oarecare se găseşte un atom, atunci acelaşi tip de atomi trebuie să se găsească în mod obligatoriu şi în celelalte vîrfuri, ca şi în toate celelalte celule elementare [8]. Ansamblul tuturor acestor celule identice şi al atomilor identic dispuşi poartă denumirea de *reţea Bravais* a cristalului dat (fig. 14.I).

Pentru a clarifica situaţia cînd un cristal constituie şi cînd nu o reţea Bravais, să considerăm cazul simplu al unei reţele cristaline bidimensionale (fig. 15.I), formată dintr-un singur sort de atomi, dispuşi însă în două poziţii neechivalente 1 şi 2. Fie d distanţa dintre doi vecini 1 şi 2 pe aceeaşi direcţie. Se vede clar că, dacă atomii de tipul 1 au în aceeaşi direcţie şi la aceeaşi distanţă d vecini de tipul 2, aceştia, la rîndul lor, ar trebui să aibă la distanţa d vecini de tipul 1; or, în realitate, nu au. Din acest motiv, punctele 1 şi 2 sînt neechivalente unul faţă de celălalt şi nu formează împreună reţele Bravais. Punctele 1 sau 2 luate separat formează reţele Bravais, deplasate una faţă de alta într-o direcţie cu distanţa d.

Dacă însă atomii 2 sînt deplasaţi în centrul pătratelor formate din atomii 1 (fig. 16.I), atunci toţi atomii de tipul 1 şi 2 ocupă poziţii echivalente şi, prin urmare, formează împreună o reţea Bravais.

Din cele de mai sus rezultă că, în general, un cristal se poate reprezenta ca fiind format din cîteva reţele Bravais întrepătrunse.

În cazul cînd toţi atomii din cristal formează o singură reţea Bravais, atunci celula elementară a cristalului conţine numai un singur atom, spre

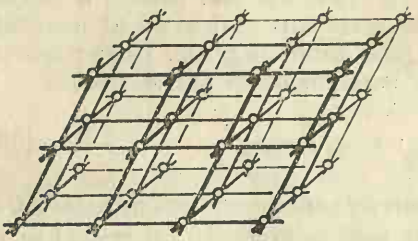


Fig. 14.I

Fig. 15.I

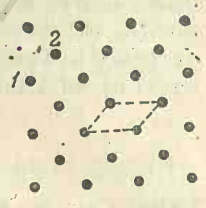


Fig. 16.I

deosebire de restul cazurilor, cînd — reţeaua cristalului fiind formată din mai multe reţele Bravais — celula elementară poate conţine doi sau chiar mai mulţi atomi.

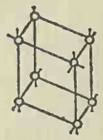
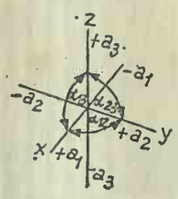
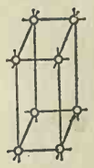
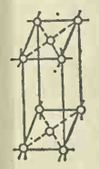
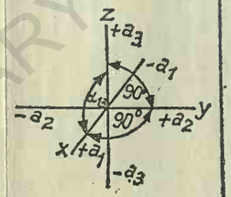
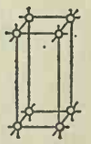
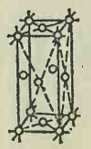
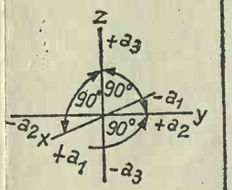
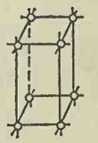
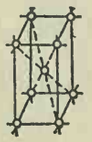
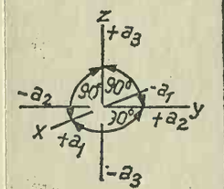
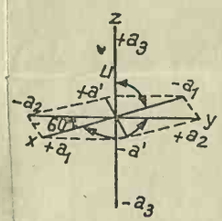
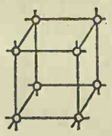
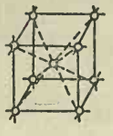
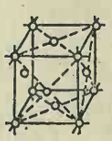
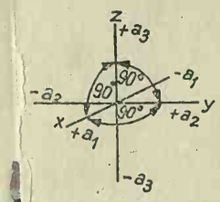
Prin urmare, reţeaua Bravais constituie o caracteristică foarte importantă a cristalului şi clasificarea diferitelor tipuri de simetrii cristaline are la bază în primul rînd clasificarea diferitelor tipuri de reţele Bravais-toate posedînd simetria de translaţie, alături de celelalte elemente de si, metrie (diferite axe şi plane de simetrie). Fiecare nod al reţelei Bravais constituie un centru de simetrie şi, prin urmare, orice reţea Bravais posedă un centru de simetrie; evident că reţelele Bravais pot prezenta şi o simetrie mai înaltă.

În total există 14 reţele Bravais, care sînt redate în tabela 1.I. În prima coloană a planşei sînt prezentate celulele primitive, care formează şapte *singonii* sau *sisteme cristaline*. Păstrînd simetria reţelei, prin adăugirea de atomi complementari în centrul bazelor, în centrul volumului şi în centrul feţelor, Bravais a mai obţinut încă şapte reţele simple. Se vede că nu toate celulele primitive generează reţele cu baze, volum şi feţe centrate, pentru că, adăugînd atomi suplimentari, figura rezultată sau se reduce la una dintre reţelele Bravais, sau nu mai este o reţea simplă.

Într-o reţea simplă, celula elementară poate fi astfel aleasă încît să conţină numai un singur atom. Oricare nod al reţelei simple se poate înlocui cu un alt nod al reţelei printr-o translaţie după vectorii $\vec{a}_i$ ($i = 1, 2, 3$), care sînt vectorii de bază ai reţelei. Toate nodurile reţelei sînt absolut echivalente. De remarcat că fiecare dintre aceste trei însuşiri în parte reprezintă condiţia necesară şi suficientă pentru existenţa reţelei simple.

Reţeaua cristalină cu cea mai înaltă simetrie dintre reţelele Bravais este reţeaua cu simetria cubică, rezultată prin plasarea atomilor de un singur

Tabela 1.I

Singonia		Lungimi ale axelor și unghiuri	Rețelele Bravais				Axele de referință	Simetria esențială
			Simplă (P)	Centrată baze (C)	Centrată volum (I)	Centrată fețe (F)		
Inferioare	Triclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{13} \neq 90^\circ$						Lipsa planelor și axelor
	Monoclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{12} = 90^\circ \neq \alpha_{13}$						digiră sau un plan
	Rombic (ortorombic)	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 90^\circ$						trei digire ortogonale sau două plane care se intersectează pe axa binară
Medii	Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 90^\circ$						o tetragiră sau o axă ternară de inversiune
	Romboedric (trigonal)	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{13} = \alpha_{12} \neq 90^\circ$					Se folosește sistemul de axe hexagonal	o trigiră sau o hexagiră
	Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{12} = 90^\circ \neq \alpha_{13}$						
Superioară	Cubic	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23}$						patru tetragire

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY
UAIC „AL. I. CUZA" BIBL. de FIZICĂ

sort în vîrfurile cubului. Simetria se păstrează şi prin centrarea volumului şi a feţelor cubului, rezultînd astfel trei reţele Bravais cu simetrie cubică, sau care se referă la sistemul cubic. Celula cubică a reţelei Bravais primitive este în acelaşi timp şi celula elementară. Celulele cubice ale reţelelor Bravais centrate pe feţe sau în volum nu mai sînt celule primitive, pentru că ele conţin mai mulţi atomi. Reţelele Bravais cu simetrie cubică se caracterizează prin parametrul de reţea a_1.

Dacă se alungeşte cubul în lungul unei muchii, se obţine o figură geometrică cu o simetrie mai joasă : prisma pătratică dreaptă, corespunzătoare simetriei reţelei Bravais a sistemului *tetragonal*. În singonia tetragonală, pe lîngă reţeaua primitivă Bravais mai apare şi reţeaua Bravais cu volum centrat. Centrarea bazelor celulei primitive generează o altă celulă simplă, cu parametrul bazei mai mic. Centrarea feţelor celulei primitive generează reţeaua Bravais centrată în volum ; cu alte cuvinte, adăugirea de atomi suplimentari nu oferă nimic nou.

Reţeaua tetragonală se caracterizează prin două constante : lungimea laturii bazei a_1 şi înălţimea a_3 a celulei prismatice.

Dacă se alungeşte în mod inegal cubul după două muchii ale sale, atunci se obţine un paralelipiped dreptunghic, caracterizat prin trei lungimi diferite ale muchiilor sale a_1, a_2 şi a_3. Simetria figurii obţinute corespunde simetriei reţelelor *sistemului rombic* sau *ortogonal*.

După cum rezultă şi din planşa 1.I, există patru reţele Bravais corespunzătoare sistemului rombic : reţeaua simplă, reţeaua cu volum centrat, reţeaua cu feţe centrate şi reţeaua cu bazele centrate.

Dacă paralelipipedul dreptunghic se înclină după direcţia uneia dintre muchii se obţine o figură geometrică cu simetria şi mai joasă, corespunzătoare *singoniei monoclinice*. Acest sistem cristalografic are două reţele Bravais : reţeaua simplă şi reţeaua cu baze centrate. Reţeaua monoclinică se caracterizează prin patru parametri : lungimile muchiilor a_1, a_2, a_3 şi unghiul α dintre două muchii (celelalte unghiuri fiind drepte).

Deformînd paralelipipedul dreptunghic după direcţiile corespunzătoare a două muchii, se obţine o figură geometrică avînd cea mai joasă simetrie, care corespunde *singoniei triclinice* (avînd numai centru de simetrie). Singonia triclinică prezintă numai o singură reţea Bravais, celula primitivă, caracterizată prin şase parametri : a_1, a_2, a_3 şi unghiurile dintre muchii α_{12}, α_{13}, α_{23}, toate arbitrare. Apariţia atomilor suplimentari pe feţe, baze sau în volum generează reţele complexe.

Din cele şapte singonii, sistemul hexagonal şi romboedric prezintă cazuri întrucîtva deosebite.

Reţeaua sistemului hexagonal posedă o simetrie foarte înaltă, corespunzătoare simetriei prismei hexagonale drepte. Reţeaua Bravais se obţine într-un singur mod, prin dispunerea atomilor în vîrfurile prismei hexagonale drepte şi în centrul bazelor hexagonale. Reţeaua hexagonală este caracterizată prin doi parametri : lungimea laturii bazei hexagonale a_1 şi înălţimea a_3 a celulei prismatice. Celula elementară, generatoare a reţelei hexagonale, este reprezentată de către un paralelipiped avînd baza un romb cu unghiul dintre două laturi de $2\pi/3$ radiani.

Prin deformarea cubului după una dintre diagonalele sale spațiale (prin alungirea sau comprimarea cubului) se obține figura geometrică numită romboedru, avînd simetria corespunzătoare *sistemului romboedric*. Toate fețele figurii sînt romburi egale. Rețeaua Bravais unică ce se poate obține rezultă din plasarea atomilor în vîrfurile romboedrului. Această rețea este caracterizată de către doi parametri: lungimea muchiilor a și unghiul α dintre ele.

După enumerarea tipurilor de rețele Bravais se poate arăta că un cristal real poate avea o simetrie mai scăzută decît rețeaua Bravais corespunzătoare, fapt rezultat din complicarea rețelei reale.

Există o mulțime de fenomene fizice în care nu se manifestă structura atomică a substanței în mod direct. În studiul acestor fenomene, substanța poate fi considerată ca fiind o varietate continuă, ca un mediu continuu. Astfel de fenomene sînt: deformarea corpurilor sub acțiunea forțelor, dilatația termică etc. Asemenea proprietăți ale substanței ca mediu continuu se numesc *macroscopice*.

Proprietățile macroscopice ale substanței sînt diferite pe diferite direcții în cristale; deformația cristalului depinde de orientarea forțelor exterioare; propagarea luminii depinde de direcția axelor de simetrie a cristalului. Evident, dependența proprietăților fizice de direcție în cristale este legată direct de structura cristalului.

Dependența proprietăților fizice ale corpului de direcția axelor în cristal se numește *anizotropie*. Cristalul este un mediu anizotrop, ceea ce îl deosebește în mod esențial de mediile izotrope, cum sînt lichidele și gazele.

Deși cristalul este esențialmente anizotrop, totuși există anumite direcții în care proprietățile fizice sînt aceleași. Asemenea direcții se numesc *echivalente*. Dacă cristalul posedă un centru de simetrie, atunci fiecărei direcții în el îi este echivalentă direcția opusă; în prezența unui plan de simetrie, fiecărei direcții îi corespunde o altă direcție echivalentă, care se obține din prima prin oglindire față de planul de simetrie considerat.

În cadrul diferitelor rețele Bravais au fost calculate distanțele ortogonale dintre planele cu diferiți indici Miller, d_{hkl}; astfel pentru sistemul cubic,

$$d_{hkl} = a_1[h^2 + k^2 + l^2]^{-1/2}; \tag{36.I}$$

tetragonal,

$$d_{hkl} = a_1\,[h^2 + k^2 + l^2\ (a_1^2/a_3^2)]^{-1/2}; \tag{37.I}$$

hexagonal,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a_1^2}\right) + \frac{l^2}{a_3^2}; \tag{38.I}$$

romboedral

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha_{23} + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha_{23} - \cos\alpha_{23})}{a_1^2(1 - 3\cos^2\alpha_{23} + 2\cos^3\alpha_{23})}; \quad (39.I)$$

ortorombic,

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{a_2^2} + \frac{l^2}{a_3^2}; \quad (40.I)$$

monoclinic,

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{1}{\sin^2\alpha_{13}}\left(\frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2\sin^2\alpha_{13}}{a_2^2} + \frac{l^2}{a_3^2} - \frac{2hl\cos\alpha_{13}}{a_1 a_3}\right), \quad (41.I)$$

și triclinic,

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{1}{\begin{vmatrix} 1 & \cos\alpha_{12} & \cos\alpha_{13} \\ \cos\alpha_{12} & 1 & \cos\alpha_{23} \\ \cos\alpha_{13} & \cos\alpha_{23} & 1 \end{vmatrix}} \left[\frac{h}{a_1}\begin{vmatrix} ha_1^{-1} & \cos\alpha_{12} & \cos\alpha_{13} \\ ka_2^{-1} & 1 & \cos\alpha_{23} \\ la_3^{-1} & \cos\alpha_{23} & 1 \end{vmatrix} + \right. \quad (42.I)$$

$$\left. + \frac{k}{a_2}\begin{vmatrix} 1 & ha_1^{-1} & \cos\alpha_{13} \\ \cos\alpha_{12} & ka_2^{-1} & \cos\alpha_{23} \\ \cos\alpha_{13} & la_3^{-1} & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{a_3}\begin{vmatrix} 1 & \cos\alpha_{12} & ha_1^{-1} \\ \cos\alpha_{12} & 1 & ka_2^{-1} \\ \cos\alpha_{13} & \cos\alpha_{23} & la_3^{-1} \end{vmatrix}\right].$$

2.5. *Simetria cristalelor*

După cum rezultă din cele de mai sus, simetria este o proprietate generală a cristalelor. Cristalele posedă o simetrie internă (cristalină), care se referă la aranjarea regulată a particulelor constitutive ale cristalului, și o alta exterioară, denumită *simetria geometrică* sau *singonie* care este o consecință a celei interne, apărînd în urma proceselor ce determină cristalizarea.

Se poate afirma că esența cristalizării este periodicitatea aranjării atomilor și nu regularitatea formei sale exterioare.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.5.1. Elemente și transformări de simetrie

Există patru transformări (sau operații) de simetrie care au loc în natură: rotații, reflexii (oglindiri), inversiunile și combinațiile rotație-inversiune. În funcție de aceste operații pot fi definite elementele de simetrie care le determină.

2.5.1.1. *Axa de simetrie* este o direcție în jurul căreia un poliedru, printr-o operație de rotație cu un unghi oarecare, se suprapune peste el însuși. Cînd pentru suprapunere este necesară o rotație cu un unghi de $2\pi/n$ radiani, axa se numește de ordinul n. În cazul cristalelor reale s-a demonstrat că pot exista numai axe de simetrie de ordinul 1, 2, 3, 4 și 6, fiecare gen de axă de simetrie purtînd un simbol și o denumire particulară (tabela 2. I).

Tabela 2.I

Axe	n	α (radiani)	Cristalul se suprapune prin rotiri de:	Simbolul literal	Simbolul numeric	Simbolul grafic
monogonale	1	2π	2π	A^1	1	
binare ≡ digonale ≡ digire	2	$\frac{2\pi}{2}$	$\frac{2\pi}{2}$; 2π	A^2	2	0
ternare ≡ trigonale ≡ trigire	3	$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$; $\frac{4\pi}{3}$; 2π	A^3	3	△
cuaternare ≡ tetragonale ≡ tetragire	4	$\frac{2\pi}{4}$	$\frac{2\pi}{4}$; $\frac{2\pi}{2}$; $\frac{6\pi}{4}$; 2π	A^4	4	⊡
senare ≡ hexagonale ≡ hexagire	6	$\frac{2\pi}{6}$	$\frac{2\pi}{6}$; $\frac{2\pi}{3}$; $\frac{2\pi}{2}$; $\frac{4\pi}{3}$; $\frac{10\pi}{6}$; 2π	A^6	6	⬡

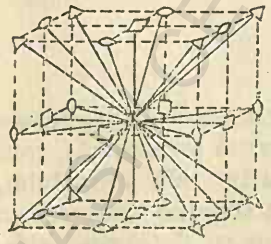


Fig. 17.I

Pentru exemplificare se pot considera toate axele de simetrie pe care le posedă un cub (fig. 17.I). Se observă astfel existența a trei axe de ordinul 4, patru axe de ordinul 3 și șase axe de ordinul 2. Astfel cubul va avea, în ceea ce privește simetria axială, formula $3A^4\ 4A^3\ 6A^2$.

2.5.1.2. *Axa de inversiune* este o direcție în jurul căreia, printr-o rotație cu un unghi oarecare și printr-o inversiune față de centrul poliedrului, acesta se suprapune peste el însuși. Axele de inver-

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

siune se notează cu A_i sau L și constituie o combinație de transformare rotație-inversiune. Centrul de inversiune fiind un component al axei de inversiune, practic poate să nu apară ca un element de simetrie independent; el se notează cu C.

Dacă se consideră poliedrul din figura 18.I, în care dreapta XX_1 corespunde unei axe ternare (A^3), printr-o rotație cu $\frac{2\pi}{6}$ radiani în jurul axei XX_1 a componentelor geometrice ale poliedrului și după o inversiune față de centrul lui, acesta coincide cu el însuși. Axa A^3 poate fi deci și axa de inversiune A_{i6}.

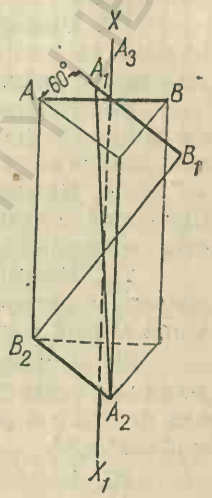


Fig. 18.I

Poliedrele cristaline pot avea axe de inversiune de ordinul 1, 2, 3, 4 și 6. Dacă se folosesc operații de transformare complexe, de rotație în jurul unei axe de ordin n și de reflexie într-un plan perpendicular pe ea, avem de-a face cu *giroidele* sau axe de simetrie complexe. Ele se notează A^n_{2n}.

Între axele de inversiune și giroide există o corespondență directă, astfel $A_{i1} = A^1_2$: $A_{i3} = A^3_6$ etc.

2.5.1.3. *Planul de simetrie* este planul care împarte poliedrul în două părți egale, astfel ca una dintre cele două jumătăți să constituie imaginea celeilalte în planul de simetrie.

Planele de simetrie pot fi verticale (trec printr-o axă de simetrie verticală) și se notează cu P; orizontale (sînt perpendiculare pe o axă de simetrie verticală) și se notează cu π și diagonale. Astfel sînt planele de simetrie ale cubului (fig. 19.I).

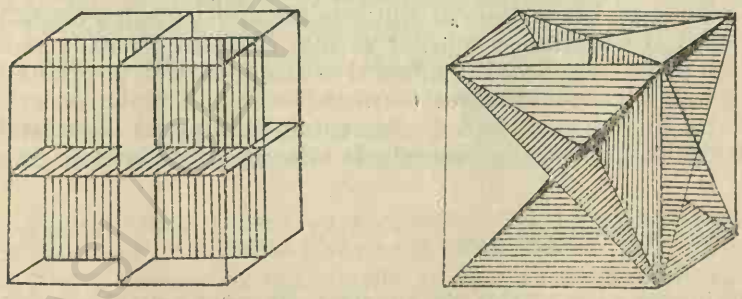


Fig. 19.I

Cubul posedă trei plane π perpendiculare pe axele A^4 (fig. 19.I.*a*) și șase plane perpendiculare pe axele A^2 (fig. 19. I. *b*).

Pentru fiecare sistem cristalin există un număr minim de elemente de simetrie. Pentru deducerea elementelor de simetrie ale unui cristal oarecare, se pot folosi o serie de teoreme uşor demonstrabile :

T1. Intersecţia a două plane de simetrie este întotdeauna o axă de simetrie, efectul acesteia însumînd acţiunea celor două plane, iar unghiul de rotire al axei fiind de două ori mai mare decît unghiul format de cele două plane.

T2. Prezenţa a două axe de simetrie de acelaşi grad şi concurente, implică existenţa unei a treia axe, identică cu celelalte, care trece prin intersecţia primelor două.

T3. Existenţa unui centru de inversiune C şi a unei axe de simetrie de ordin A^{2n} determină un plan de simetrie π perpendicular pe această axă, în care se găseşte cuprins şi centrul C.

T4. Existenţa unui centru de inversiune C şi a unui plan de simetrie determină prezenţa unei axe de simetrie de ordin A^{2n} care trece prin C şi este perpendiculară pe planul P.

T5. Existenţa unei axe de simetrie de ordin A^{2n} şi a unui plan de simetrie π perpendicular pe axă, determină existenţa unui centru de inversiune C prin care trece şi axa A^{2n}.

T6. Existenţa unei axe de simetrie de ordin $n(A^n)$ perpendiculară pe axa de ordin 2, determină existenţa a n axe de ordin 2 perpendiculare pe axa de ordin n şi cuprinse toate în acelaşi plan adică poliedrul va avea formula $A^n\, nA^2$.

T7. Existenţa unui plan de simetrie care conţine o axă de simetrie de ordin n (A^n) determină prezenţa a n plane de simetrie care trec prin această axă de-a lungul ei.

În definitiv, toate aceste teoreme pot fi cuprinse într-o teoremă mai generală, care arată că două părţi egale ale unui poliedru oarecare se pot întotdeauna suprapune prin reflexie într-un singur plan, în două sau trei plane, numărul maxim de reflexii fiind patru. Cu ajutorul acestor teoreme pot fi deduse toate elementele de simetrie ale unui poliedru cristalin.

În studiul simetriei corpurilor se mai definesc *direcţiile unice*, care sînt direcţii ce nu se repetă în poliedrul cristalin. Astfel piramida hexagonală are o axă A^6, care este direcţia unică. Pe de altă parte, *direcţiile simetric egale* sînt direcţii care, faţă de elementele de simetrie ale cristalului, se repetă de mai multe ori, de exemplu la cub axele de simetrie de ordin 4.

2.5.2. Clase de simetrie

Totalitatea elementelor de simetrie ale unui cristal constituie *formula de simetrie* pentru poliedrul respectiv, care determină în acelaşi timp o *clasă de simetrie* sau o *clasă cristalografică.*

Formula de simetrie a unei clase oarecare constă în enumerarea tuturor elementelor de simetrie pe care le posedă poliedrul, ca, de exemplu, formula dată pentru simetria axială a cubului ($3A^4\ 4A^3\ 6A^2$).

Pentru determinarea claselor de simetrie se consideră de obicei o direcție unică în cristal, la care se adaugă apoi treptat un centru C, un plan perpendicular π, un plan paralel P, o axă de ordin par perpendiculară, simultan plane perpendiculare și paralele, apoi se iau în considerare combinația de mai multe axe de simetrie simple și de ordin superior.

În acest fel se obțin pe rînd grupe de clase de simetrie, care sînt denumite *primitive* (sau *ciclice fără* A^2), *centrate*, *cu plane* (*ciclice* + *plane* P), *axiale* (*diedre* + A^2), *planaxiale*, *primitive de inversiune*, *planare de inversiune*.

Modalitatea de deducere a claselor de simetrie diferă de la autor la autor, în funcție de ordinea introducerii și a grupării elementelor de simetrie. O aranjare a celor 32 clase de simetrie în funcție de singoniile din care fac parte poate fi dată sub forma din tabela 3.I.

Prin același procedeu de obținere a claselor de simetrie se pot defini și singoniile, care se împart în trei categorii : inferioare, medii și superioarei Astfel, *singoniile inferioare* au mai multe direcții unice și le lipsesc axele de simetrie mai mare ca doi (de aici făcînd parte sistemele triclinic, monoclinic și rombic). *Singoniile medii* au o singură direcție unică ; aceasta coincide întotdeauna cu axa de ordin mai mare ca doi și conține singoniile romboedric, tetragonal și hexagonal. *Singoniile superioare* presupun existența în toate clasele de simetrie a mai multor axe de ordin mai mare ca doi și lipsesc direcțiile unice.

Pe lîngă formula de simetrie desfășurată, care cuprinde toate elementele de simetrie și care poate fi concentrată prin însumarea tuturor planelor și axelor de același ordin, se întrebuințează simboluri care redau în formă prescurtată simetria unei clase cristalografice, folosindu-se notațiile lui Schoenflies :

— clasele ciclice se notează cu C_n, n fiind ordinul axei de simetrie ;

— clasele ciclice combinate cu plane de simetrie perpendiculare pe axele principale se notează C_{nh} (h înseamnă plan orizontal) ; dacă planele de simetrie sînt paralele cu axele principale, C_{nv} (v planul vertical) ;

— clasele diedre au simbolul D_n, de exemplu $D_3 = A^3 3A^2$;

— clasele diedre combinate cu un plan perpendicular pe axa principală se notează D_{nh} ;

— S_n este simbolul claselor cu giroide, de exemplu S_4 este tetragiroida ;

— D_{nd} reprezintă clasele cu giroide care au axele binare (A^2) perpendiculare pe ele și apar plane bisectoare (diagonale) ;

— T și O reprezintă simbolurile claselor cu axele tetraedrului, respectiv octaedrului.

Fiecare simbol presupune combinația tuturor elementelor de simetrie pe baza teoremelor enunțate mai sus. Astfel O_h înseamnă următoarea operație : la axele octaedrului (O) se adaugă un plan orizontal (π), care, fiind perpendicular pe o axă A^4, vor rezulta trei plane π perpendiculare pe cele trei axe A^4. Conform teoremei *T5* apare centrul, din care cauză axele A^2

Tabela 3.I

Sistemul cristalografic (Singonia)	Primitive An	Centrate $AnC\,(\pi)$	Planare $AnnP$	Axiale $AnnA^2$	Planaxale $AnnA^2\pi nPC$	Primitive de inversiune A_i^n	Planare de inversiune (giroidale) $A_i^n nA^2nP'$
Triclinic	1 A^1 (C_1)	2 $A^1C = C$ $(C_i = S_2)$					
Monoclinic	$[A^2]$ vezi 4	$[A^2C\pi]$ vezi 5	3 $A^1P = P$ (C_1)	4 $A^1A^2 = A^2$ (C_2)	5 $A^1A^2PC = A^2PC$ (C_{2h})		
Rombic			6 A^22P (C_{2v})	7 $A^22A^2 = 3A^2$ $(D_2 = V)$	8 $A^22A^2\pi 2PC = 3A^23PC$ $(D_{2h} = V_h)$		
Trigonal	9 A^3 (C_3)	10 A^3C $(C_{3i} = S_6)$	11 A^33P (C_{3v})	12 A^33A^2 (D_3)	13 A^33A^23PC (D_{3d})		
Tetragonal	14 A^4 (C_4)	15 $A^4\pi C$ (C_{4h})	16 A^44P (C_{4v})	17 A^44A^2 (D_4)	18 $A^44A^2\pi 4PC =$ $= A^44A^25PC$ (D_{4h})	19 $A_i^4 = A_4^2$ (S_4)	20 $A_i^42A^22P' =$ $= A_4^22A^22P'$ $(D_{2d} = V_d)$
Hexagonal	21 A^6 (C_6)	22 $A^6\pi C$ (C_{6h})	23 A^66P (C_{6v})	24 A^66A^2 (D_6)	25 $A^66A^2\pi 6PC =$ $= A^66A^27PC$ (D_{6h})	26 $A = 3A_i^6P$ (C_{3h})	27 $A_i^63A3_3^2P' =$ $= A^33A^24P$ (D_{3h})
Cubic	28 $4A^33A^2$ (T)	29 $4A^33A^23\pi C$ (T_h)	30 $4A^33A^26P =$ $= 4A^33A_4^26P$ (T_d)	31 $3A^44A^36A^2$ (O)	32 $3A^44A^36A^23\pi 6PC =$ $= 3A^44A^36A^29PC$ (O_h)		

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

comportă şase plane perpendiculare între ele. Astfel se deduce formula completă corespunzătoare simbolului $3A^4\ 4A^3\ 6A^2\ 9PC$ (fig. 20.I).

Se poate arăta că un cristal real poate avea o simetrie mai scăzută decît reţeaua Bravais corespunzătoare, fapt rezultat din complicarea reţelei reale.

În felul acesta, cristalul real posedă o simetrie de translaţie determinată (care este caracterizată prin tipul de reţea Bravais), precum şi axe şi plane de simetrie. Toate aceste elemente de simetrie se pot uni între ele sub diferite combinaţii.

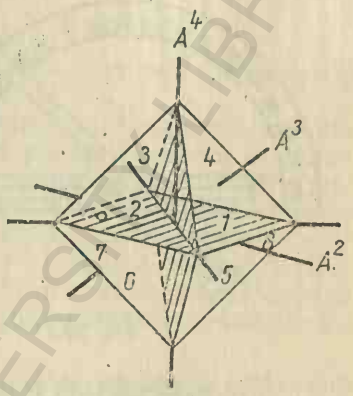


Fig. 20.I

Ansamblul tuturor elementelor de simetrie ale reţelei cristaline reale poartă denumirea de *grup spaţial*. În total există, după cum se va putea vedea, 230 de grupuri spaţiale diferite (grupuri Fedorov). Aceste grupuri sînt distribuite după sistemele cristalografice conform tipului reţelei Bravais cu care se realizează:

triclinic	— 2 grupuri;	tetragonal	— 68 grupuri;
monoclinic	— 13 grupuri;	hexagonal	— 45 grupuri;
rombic	— 59 grupuri;	cubic	— 36 grupuri;
romboedric	— 7 grupuri.		

3. Goniometria

În diversitatea geometrică a formelor cristaline există o serie de însuşiri naturale caracteristice care stau la baza procedurii experimentale de studiu a cristalelor, cum ar fi de exemplu, legea indicilor raţionali, amintită anterior. Pe de altă parte, s-a constatat că unghiurile pe care le

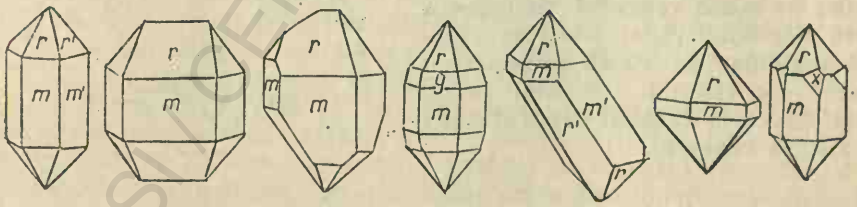


Fig. 21.I

fac între ele două feţe sau două muchii corespunzătoare la diferiţi indici ai unei specii minerale sînt totdeauna egale. Legea aceasta se numeşte legea *constanţei unghiulare* şi poate fi ilustrată, de exemplu, pentru o serie de cristale de cuarţ (fig. 21.I).

Dacă se notează feţele de prismă cu m şi feţele de piramidă cu r şi se măsoară unghiurile diedre între diferite feţe, se observă că feţele de prismă mm' fac între ele un unghi de 120°; de asemenea feţele de piramidă rr' fac între ele un unghi de 133°44′, unghiul dintre m şi r fiind de 141°47′. Aceste unghiuri sînt aceleaşi oricît s-ar îndepărta de forma ideală specia studiată.

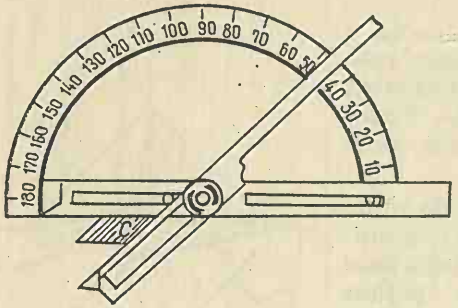


Fig. 22.I

Rezultă că, în esenţă, la studiul unui cristal nu interesează poziţia absolută a feţelor şi nici mărimea cristalului, ci numai înclinarea dintre feţe (unghiurile diedre), adică poziţia lor relativă. Astfel un cristal este determinat prin unghiurile formate de feţe între ele.

Unghiurile diedre formate de planele feţelor între ele pot fi măsurate cu ajutorul metodei *goniometriei*.

Goniometrele sînt aparatele folosite pentru măsurarea acestor unghiuri şi pot fi de două feluri: de *aplicaţie* şi de *reflexie*.

3.1. *Goniometrul de aplicaţie*

Acest tip de goniometru a fost inventat de Carangeot în 1783; se foloseşte la măsurarea directă a unghiurilor dintre cristalele mari. El se compune (fig. 22.I) dintr-un semicerc gradat (raportor) şi dintr-o pereche de rigle care se întretaie în centrul semicercului. Una dintre rigle poate să se mişte în jurul centrului.

Pentru măsurarea unghiurilor diedre se aşază cristalul de măsură între cele două rigle, astfel încît planul unghiular diedru să coincidă cu planul raportorului. Unghiul se citeşte direct la celălalt capăt al riglei mobile pe raportor.

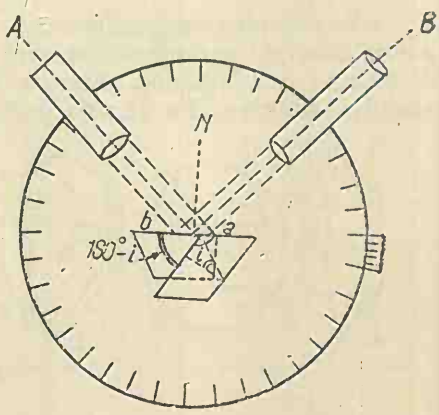


Fig. 23.I

3.2. *Goniometrul de reflexie*

Acesta se foloseşte la măsurarea unghiurilor mici şi este mult mai precis decît cel de aplicaţie. În principiu, el este constituit din următoarele părţi: unul, două sau trei cercuri gradate, prevăzute cu un vernier fix, un colimator, care transmite

un fascicul de raze luminoase pe feţele cristalului, şi o lunetă, care primeşte razele reflectate.

3.2.1. Goniometrul cu un singur cerc

Inventat de Wollaston în 1809, acest goniometru poate avea cercul vertical sau orizontal.

Cristalul de studiat se aşază astfel ca muchia corespunzătoare unghiului ce trebuie măsurat să fie perpendiculară pe cercul gradat al goniometrului, şi anume să coincidă cu axa de rotaţie a cercului. Pentru măsurarea unghiului diedru a două feţe va trebui aşezată întîi una dintre feţele unghiului diedru paralel cu o anumită direcţie, apoi se roteşte cristalul pînă cînd a doua faţă a unghiului diedru va veni în aceeaşi poziţie. Unghiul de rotire va fi egal cu unghiul dintre normalele feţelor, de unde se poate determina uşor unghiul dintre feţe (suplimentul unghiului dintre normale).

Dacă spre exemplu, se măsoară unghiul dintre feţele a şi b ale unui cristal (fig. 23.I), se trimite un fascicul de lumină din colimatorul A pe faţa a, care se reflectă şi se observă cu luneta B. Rotind cristalul cu cercul gradat pînă cînd se vor prinde în lunetă razele reflectate de faţa b (în acest caz faţa b va fi în aceeaşi poziţie cu faţa a anterioară şi, bineînţeles, normalele N la feţele a, b vor coincide cu bisectoarea unghiului făcut de razele de lumină la reflexie); pe cercul gradat se va putea citi direct unghiul dintre normalele la cele două feţe. O condiţie de măsurare este ca muchia unghiului diedru să fie perpendiculară pe cercul gradat.

3.2.2. Goniometrul cu două cercuri sau goniometrul teodolit

Acest goniometru (inventat de Feodorov în 1889) este compus dintr-un cerc vertical (meridian) pe al cărui ax orizontal este montat un sistem de măsuţe mobile pe care se fixează cristalul, un cerc orizontal (ecuatorial) ce se învîrteşte o dată cu primul cerc în jurul unui ax vertical, un colimator şi o lunetă. Pe vernierele celor două cercuri, citirile se fac cu o precizie de un minut. Goniometrul (fig. 24.I) trebuie pus la punct astfel încît axul orizontal al cercului vertical (AH) pe care se găseşte cristalul, axele optice ale colimatorului (C), luneta (L) şi axul vertical al cercului orizontal (AV) să fie cuprinse în plan, iar direcţiile celor patru axe menţionate să se intersecteze într-un singur punct pe cristal (Cr). Cristalul se aşază astfel încît axa lui principală (de zonă) să fie perpendiculară pe cercul orizontal. Pentru fixarea poziţiei unei feţe de cristal se rotesc cele două cercuri ale goniometrului pînă ce se observă în lunetă reflexia razelor trimise de colimator pe faţa respectivă. Acum se poate fixa poziţia normală la faţă făcînd citirile la vernierele cercurilor gradate. Rotind cristalul în jurul axului AH, se obţin pe rînd reflexiile tuturor feţelor a căror normale sînt cuprinse

într-un plan vertical. Prin rotirea cercului orizontal putem obține reflexia pe o față alăturată a cărei normală se găsește în alt plan vertical, după care se repetă operația anterioară. În acest fel, cu ajutorul a două unghiuri θ și φ citite pe cele două cercuri gradate se determină *coordonatele sferice* ale tuturor normalelor din cristal (respectiv a *polilor* fețelor cristalului).

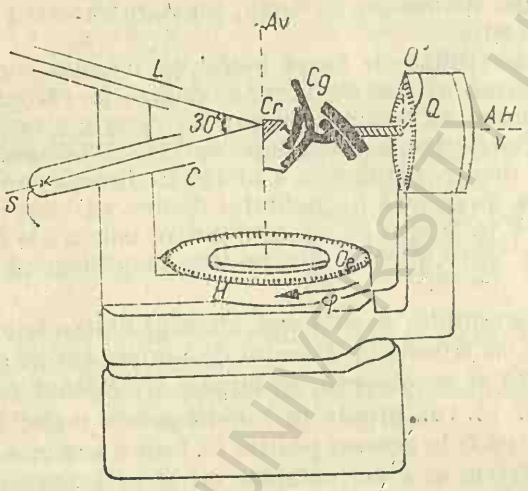


Fig. 24.I

4. Reprezentarea grafică a cristalelor

După ce s-au efectuat determinările goniometrice, deci orientarea cristalului, se procedează la o reprezentare grafică a acestuia într-un plan printr-unul din procedeele descrise mai jos.

Reprezentarea grafică sau *proiecțiile cristalografice* ale cristalelor constau în reprezentarea raporturilor geometrice ale unui poliedru cristalin pe o suprafață de proiecție. În principiu, metodele de reprezentare a cristalului sînt metode vizuale, prin care forma cristalină cu aspectul ei exterior (proiecția perspectivă) se proiectează pe un plan, și metode bazate pe substituirea elementelor geometrice, care delimitează forma prin drepte, cercuri sau puncte.

În cristalografie și în roentgenografie, se utilizează cel mai des proiecțiile prin substituție, în care o față de cristal se poate substitui printr-o dreaptă sau printr-un punct. Aceste metode se numesc proiecții polare sau sferice. Dintre acestea fac parte *proiecția gnomonică*, *proiecția stereografică* și *proiecția ortografică*.

Cu ajutorul acestor metode se realizează în primul rînd o reprezentare plană a cristalelor din care se poate citi cu ușurință simetria lor și, în al doilea rînd, o rezolvare simplă a problemelor de calcul cristalografic.

4.1. *Proiecția sferică*

Suprafața de proiecție este o sferă în centrul căreia se găsește cristalul în așa fel încît originea axelor lui cristalografice să coincidă cu centrul sferei, iar axa z să fie verticală. Ducînd normala din centrul sferei la una dintre fețele cristalului, aceasta va intersecta sfera într-un punct P, numit polul feței, rezultînd polii fețelor (111), (100), (010) ($0\bar{1}0$) etc. (fig. 25.I). În acest fel se obțin polii tuturor fețelor cristalului. Polul fiecărei fețe este determinat de unghiul θ dintre normala feței corespunzătoare și axa $N - S$ a sferei care se măsoară pe meridianul polului, numindu-se *distanța polară*, și de unghiul φ dintre meridianul polului cu un plan meridian luat ca origine, numindu-se *longitudinea polului*. Se poate observa simplu că polii fețelor cozonale sînt așezați pe un cerc mare al sferei, unghiul dintre poli pe acest cerc corespunzînd cu unghiul normalelor la aceste fețe.

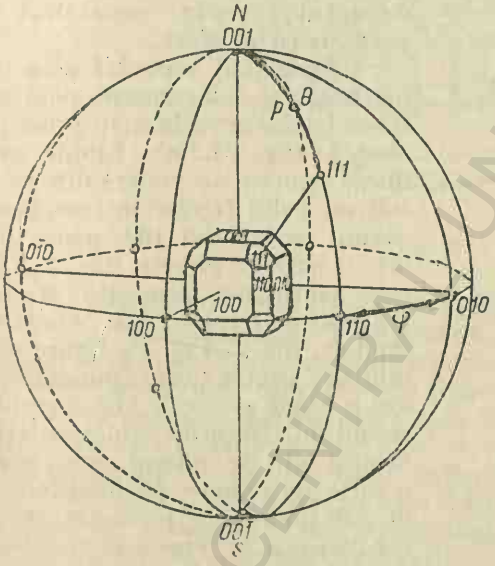


Fig. 25.I

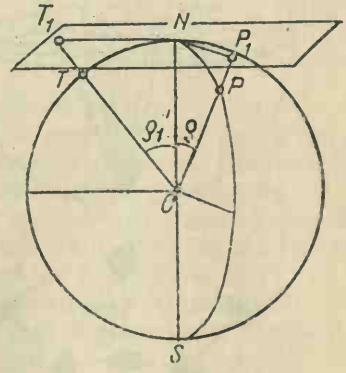


Fig. 26.I

4.2. *Proiecția gnomonică*

În acest tip de reprezentare se stabilește un plan de proiecție, care este planul tangent la sferă în polul ei nord ; se consideră centrul de proiecție O ca un punct vizual și se prelungesc toate normalele fețelor cristalului dincolo de polii de pe sferă pînă la planul de proiecție (fig. 26.I).

Dezavantajul acestei metode constă în faptul că polii fețelor mai înclinate, cu distanță polară mare, se vor proiecta foarte departe de centru.

4.3. *Proiecția stereografică*

Această proiecție este cea mai practică, fiind și cea mai frecvent utilizată în special în studiul cristalelor cu ajutorul razelor X, deoarece oferă o reprezentare precisă a valorilor unghiulare. Cristalul se așază astfel încît centrul axelor sale cristalografice să coincidă cu centrul sferei. Ca plan de proiecție se consideră în principiu planul ecuatorial; punctul de vedere pentru fețele care se găsesc deasupra planului ecuatorial se consideră în polul sud al sferei, iar pentru fețele de dedesuptul planului ecuatorial în polul nord al sferei.

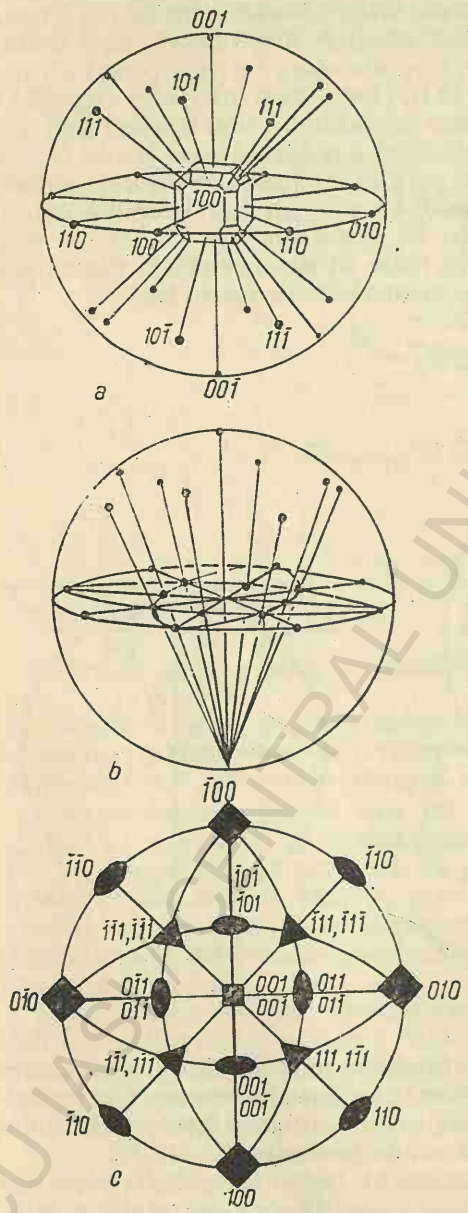


Fig. 27.I

Principiul metodei este următorul: se construiesc polii tuturor fețelor cristalului în proiecția sferică (fig. 27.I.*a*). Liniile care unesc punctul de vedere din polul sud cu polul fețelor intersectează planul ecuatorial (de proiecție), într-o serie de puncte (fig. 27.I.*b*), care constituie proiecția stereografică a fețelor din cristalul studiat (fig. 27.I.*c*). Pe figură sînt indicate pentru fiecare punct fețele din a căror proiecție stereografică se obține. Datorită simetriei cristalului față de planul ecuatorial, o serie de puncte de deasupra și de sub planul de proiecție vor fi echivalente și vor corespunde la două fețe simetrice față de acest plan. În acest fel se pot construi proiecțiile stereografice ale tuturor elementelor cristalului, inclusiv ale elementelor de simetrie. La proiecția axelor de simetrie, acestea se prelungesc pînă la intersecția lor cu sfera, iar punctele de intersecție obținute se unesc cu punctul de observare. În figura 27.I.*c* este indicat și ordinul pe care-l

posedă axele de simetrie corespunzătoare feţelor proiectate în planul ecuatorial şi care, după cum se vede cu uşurinţă, caracterizează grupul punctual O_h.

Caracteristicile esenţiale ale proiecţiei stereografice sînt:

— dacă două curbe pe sferă fac un unghi α, şi proiecţiile lor în planul de proiecţie fac acelaşi unghi;

— un cerc de pe sferă se proiectează de asemenea într-un cerc pe planul de proiecţie; ambele caracteristici se pot observa foarte uşor;

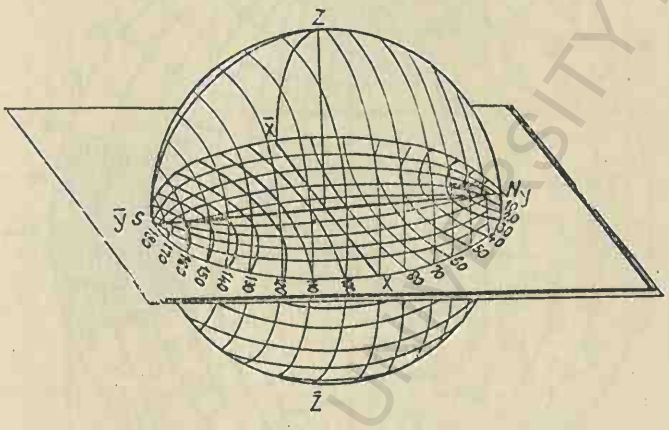


Fig. 28.I

— proiecţia stereografică a unei drepte este un punct;

— proiecţia paralelelor de pe sferă (adică a cercurilor de egală latitudine) se face după un sistem de cercuri concentrice cu cercul ecuatorial. Excepţie fac cercurile care trec prin punctul vizual care vor fi drepte;

— în proiecţia stereografică, polii feţelor cozonale sînt aşezaţi pe un cerc mare care trece prin două puncte opuse ale unui aceluiaşi diametru (cerc de zonă), axa de zonă fiind perpendiculară pe planul cercului;

— dacă α este unghiul pe care îl face axa de zonă cu diametrul N—S al sferei de proiecţie, atunci acelaşi unghi α îl face şi planul care cuprinde normalele feţelor cu planul ecuatorial.

Pentru citirea în mod practic a unghiurilor dintre feţele unui cristal la care s-a efectuat proiecţia stereografică, se folosesc în mod curent aşa-numitele reţele Wulf, care nu reprezintă altceva decît un plan de proiecţie etalonat unghiular. Etalonarea se face prin proiectarea meridianelor şi a paralelelor sferei de proiecţie tot după proiecţia stereografică, avînd însă planul de proiecţie un cerc meridian (fig. 28.I).

Meridianele şi paralelele sînt trasate din două în două grade obţinîndu-se o reţea care este reprezentată în figura 29. I. Pe cercul fundamental, care se gradează de la 0 la 360°, se citesc valorile φ, iar pe cele două diametre $N-S$ şi $E-V$, gradate de la centru spre periferie de la 0 la 90°, se citesc

valorile θ. Proiecţia stereografică oferă un deosebit avantaj în deducerea formelor simple. Într-adevăr, dacă se consideră proiecţia elementelor de simetrie ale uneia dintre cele 32 de clase de simetrie şi dacă, în funcţie de această proiecţie, se reprezintă o faţă oarecare, atunci se constată, conform principiului de proiecţie stereografică, că se pot deduce toate celelalte feţe

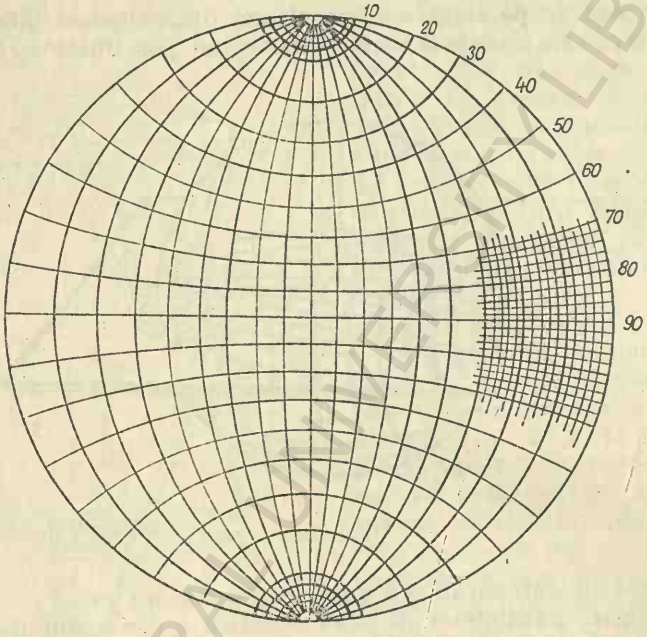


Fig. 29.I

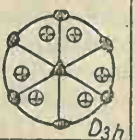
servindu-ne numai de reprezentarea grafică, cu respectarea principiului de simetrie.

Pentru cele 32 de grupuri punctuale se pot reprezenta în această manieră totalitatea elementelor de simetrie în proiecţie stereografică, aşa cum este redat în tabela 4.I. În această tabelă, punctele echivalente de deasupra şi de dedesubtul planului sînt notate cu semnele + şi respectiv, ○.

4.4. *Proiecţia ortografică*

La fel ca în proiecţia stereografică, se aşază cristalul în centrul sferei, iar normalele, ridicate pe feţele cristalului, înţeapă suprafaţa sferei, obţinîndu-se polii. Polii feţelor se proiectează ortogonal pe planul ecuatorial al sferei, obţinîndu-se astfel reprezentarea cristalului în proiecţia ortografică (fig. 30.I).

Tabela 4.1

Triclinic	Monoclinic și ortorombic	Trigonal	Tetragonal	Hexagonal	Cubic
C_1	C_2	C_3	C_4	C_6	T
C_i	C_{1h}	C_{3i}	S_4	C_{3h}	
	C_{2h}		C_{4h}	C_{6h}	T_h
	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{6v}	$\triangle = \hexagon$
		D_{3d}	D_{2d}	 D_{3h}	T_d
	D_2	D_3	D_4	D_6	O
	D_{2h}		D_{4h}	D_{6h}	O_h

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

5. Noțiuni de calcul al cristalelor

Prin calculul cristalelor în general se înțelege deducerea unghiurilor α_{ij}, rapoartele axiale $a_1 : 1 : a_3$, de asemenea indicii (hkl) ai tuturor fețelor, cît și simetria cristalelor, din valorile unghiurilor dintre fețe obținute prin măsurători goniometrice.

Din proiecția stereografică a fețelor cristalului se pot deduce elementele de simetrie ale cristalului.

Pentru definirea sistemului de referință cristalografic este necesar să se cunoască unghiurile α_{ij} și raportul $a_1 : 1 : a_3$. În acest scop se aleg pe

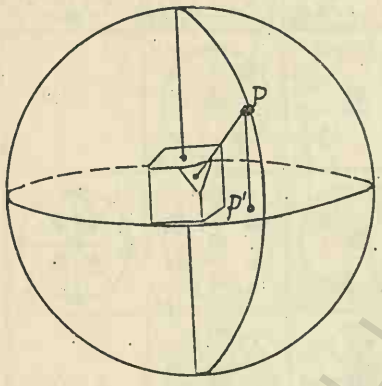


Fig. 30.I

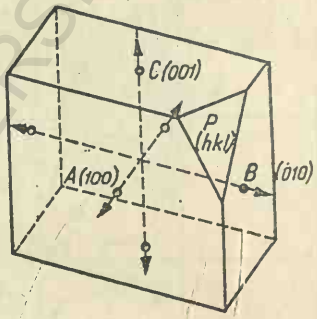


Fig. 31.I

cristal trei muchii principale concurente drept axe de coordonate OX, OY, OZ ele fiind determinate de intersecția a trei fețe principale, care se notează cu (100), (010), (001) și care definesc unghiurile α_{ij} dintre axe. Ca față fundamentală va servi o a patra care le intersectează pe primele trei și se notează cu (111), față care va defini raportul $a_1 : 1 : a_3$.

Pentru calculul cristalelor se pot folosi atît metode grafice cît și analitice. În cele ce urmează se va folosi metoda proiecției stereografice.

Astfel, în cazul sistemului triclinic, pentru determinarea mărimilor α_{12}, α_{13}, α_{23}, a_1/a_2, a_3/a_2 este necesar să se cunoască un număr de cinci unghiuri independente între ele. Fie un cristal din singonia triclinică (figura 31.I) în care fețele principale (100) și (010) sînt verticale. Ca plan al proiecției stereografice se va lua planul ce cuprinde normalele la fețele respective (fig. 32.I).

Axa cristalografică principală OZ fiind considerată în poziție verticală, se proiectează în centrul cercului de proiecție, iar proiecțiile polilor fețelor (100) și (010) situate în zona axei OZ [001] se proiectează pe cercul fundamental în punctele A și B date de coordonatele lor sferice.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru proiectarea feței (001) se folosesc unghiurile pe care le face aceasta cu fețele (100), (010). Se construiește cu ajutorul rețelei Wulf locul punctelor care se află la distanța unghiulară măsurată (100) : (001) de la polul A al feței (100) și locul punctelor distanțate la unghiul (010) : : (001) de la polul B al feței (010). Se caută cercurile paralele de rază corespunzătoare unghiului respectiv, cu centrele în A, respectiv în B, la intersecția lor găsindu-se polul C.

Analog se construiește proiecția polului P al feței (111) din măsurarea unghiurilor ce le face aceasta cu două din planele deja proiectate.

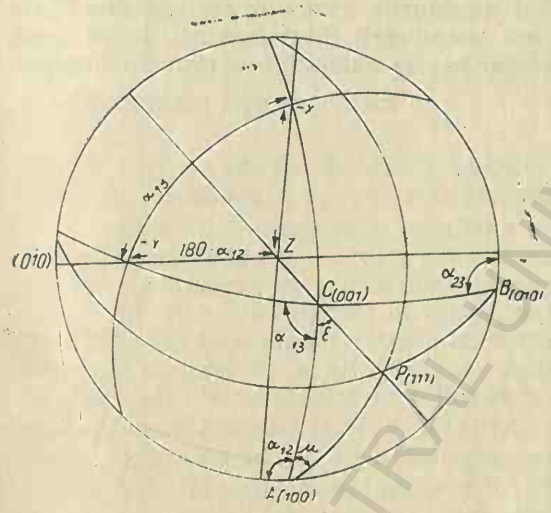


Fig. 32.I

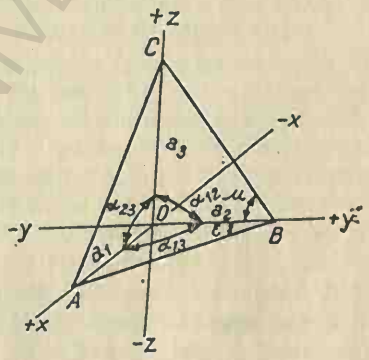


Fig. 33.I

Axa X (axă de zonă a fețelor (001) și (010)) se proiectează construind polul cercului de zonă care trece prin polii fețelor (010), (001), (010), iar axa Y (axă de zonă a fețelor (001), (100)) se proiectează în polul cercului zonal al acestor fețe. În cazul descris mai sus, în proiecție vor apare capetele negative ale axelor OX, OY.

De aici se pot citi imediat unghiurile dintre axele cristalografice $\alpha_{12} = 180 - \widehat{z\bar{y}}$, $\alpha_{23} = 180 - \widehat{z\bar{x}}$, $\alpha_{13} = \widehat{\bar{x}\bar{y}}$ (fig. 33.I).

Relația axială se poate determina ușor din relațiile unghiulare dintre fețe

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{\sin \varepsilon}{\sin (\alpha_{13} + \varepsilon)} ; \frac{a_3}{a_2} = \frac{\sin \mu}{\sin (\alpha_{12} + \mu)} , \qquad (43.I)$$

unde ε este unghiul axelor zonelor feţelor (001) : (100) şi (001) : (111), iar μ este unghiul zonelor feţelor (001) : (100) şi (100) : (111).

Calculul indicilor feţelor se reduce la relaţiile de forma :

$$\frac{a_1}{a_2} \cdot \frac{h}{k} = \frac{\sin \varepsilon}{\sin (\alpha_{13} + \varepsilon)}, \qquad \frac{a_3}{a_2} \cdot \frac{l}{k} = \frac{\sin \mu}{\sin (\alpha_{12} + \mu)} \cdot \tag{44.I}$$

În cazurile particulare cînd unghiurile axelor cristalografice devin în parte sau toate drepte şi cînd parametrii fundamentali devin egali, numărul de valori unghiulare necesar pentru calculul constantelor cristalografice se reduce.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Partea a doua

METODE MICROSCOPICE DE STUDIU

1. Microscopia metalografică

O metodă eficace de studiu a structurilor cristaline o constituie microscopia metalografică, sau, mai general, microscopia mineralelor.

Analiza microscopică a metalelor şi aliajelor este una din cele mai răspîndite metode de control a producţiei. Ea contribuie într-o însemnată măsură la conducerea proceselor tehnologice, la elaborarea oţelurilor, a fontelor, a diverselor sorturi de aliaje, pe de o parte, şi la verificarea calităţii aliajelor şi a pieselor (turnate, forjate sau obţinute prin prelucrare la rece şi sudare) pe de alta. Se mai utilizează la controlul tratamentelor termice aplicate sistemelor metalice şi la determinarea cauzelor unor ruperi accidentale a diferitelor piese şi părţi ale maşinilor [9], [10]. În felul acesta, microscopul metalografic este nelipsit din orice laborator uzinal din ramura industriei metalurgice şi a industriei constructoare de maşini; este de asemenea prezent în orice laborator de mineralogie şi de cristalografie, de fizică a metalelor din institutele politehnice şi universităţi.

Studiul metalografic cu microscopul se face mai în toate cazurile de alcătuire a diagramelor de echilibru la aliaje, pentru a pune în evidenţă fazele de solubilitate solidă şi de amestecuri mecanice de două sau mai multe faze.

În cazul soluţiilor solide şi a metalelor pure se pot observa bine graniţele dintre granule (care sînt sub forma unor suprafeţe neregulate de separaţie). În cazul amestecurilor mecanice se disting net componenţii insolubili sub formă de incluziuni sau amestecul de faze ale soluţiilor solide. Ca principale scopuri ale microscopiei metalografice se pot enumera: determinarea şi recunoaşterea tuturor fazelor dintr-un material; determinarea granulometriei compusului; determinarea aproximativă a raporturilor cantitative dintre diferite faze; recunoaşterea structurii şi a texturii probei.

1.1. *Principiul de construcție și de funcționare al microscopului metalografic*

În general, microscopul optic nu poate fi utilizat la studiul minereurilor, metalelor și al compușilor metalici, deoarece astfel de materiale nu pot fi studiate în lumină transmisă, dată fiind opacitatea lor la orice grosimi. De aceea microscopului polarizant i s-a adaptat un dispozitiv special

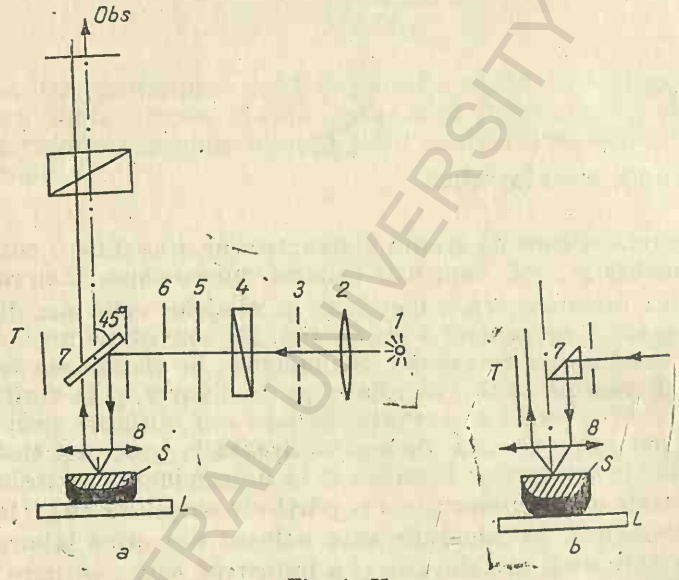


Fig. 1. 11

pentru studiu în lumină reflectată. Principial, fasciculul de raze luminoase este orientat de sus în jos prin obiectivul microscopului spre preparatul care trebuie cercetat. După ce razele se reflectă pe suprafața acestuia, ele trec din nou prin obiectiv și apoi prin ocular, aducînd observatorului imaginea probei respective. O importanță deosebită o are suprafața preparatului, care pentru a da o imagine microscopică clară trebuie să aibă capacitatea de a reflecta în microscop aproape integral razele de lumină incidente. De aceea suprafața trebuie să fie plană, lustruită și așezată perpendicular pe axa microscopului.

Considerînd cunoscute toate caracteristicile microscopului optic obișnuit (sau ale microscopului petrografic), este suficient ca în descrierea microscopului metalografic să se indice doar părțile componente care îl deosebesc de primul.

Opac iluminatorul este un dispozitiv care realizează iluminarea preparatului de sus în jos. Există două astfel de sisteme, valabile pentru

toate tipurile de microscoape. În ambele cazuri, lumina este plasată lateral, iar dirijarea razelor înspre obiectiv se realizează fie printr-o lamelă subțire de sticlă (fig. 1.II.*a*), fie printr-o prismă cu reflexie totală (fig. 1. II.*b*). În ambele cazuri, opac-iluminatorul se montează pe direcția axei optice a microscopului, între obiectiv și tubul microscopului, astfel încît întreg sistemul se deplasează în sus și în jos o dată cu tubul microscopului.

În figură se observă că fasciculul de raze de la sursa *1* trece printr-o lentilă condensor *2*, printr-un filtru de lumină *3*, prin nicolul polarizant *4*, prin două diafragme *5* și *6* și ajunge la dispozitivul de deviere *7*, care prin reflexie schimbă direcția razelor spre obiectiv *8*.

Opac-iluminatorul cu lamelă de sticlă are avantajul față de cel cu prismă că lasă deschiderea obiectivului complet liberă și de aceea permite folosirea obiectivelor cu măriri puternice, mai ales a obiectivelor de imersiune. Are însă dezavantajul apariției unor reflexii nedorite, care micșorează aproape la jumătate intensitatea razelor emergente.

Pentru folosirea ambelor sisteme de la caz la caz, s-au construit opac-iluminatoare care au ambele dispozitive montate pe un ax orizontal.

Sursele de lumină sînt de obicei cu intensitate reglabilă și mai puternice decît cele folosite în microscopia optică obișnuită. În figura 2.II este reprezentată schița de ansamblu a unui microscop metalografic de tip NEOPHOT — 2.

1.2. *Metoda de preparare a probelor*

Pentru studiul microscopic al metalelor și aliajelor se folosesc eșantioane mici, denumite *șlifuri*. Probele se detașează din material din locul cel mai caracteristic cu dalta și ciocanul sau cu mașini speciale de tăiat, de la caz la caz, pentru a nu modifica structura, apoi se realizează suprafețe plane (2 — 4 cm^2), care se șlefuiesc, se lustruiesc și se atacă cu diverși reactivi pentru a se evidenția mai bine particularitățile structurale și compoziția fazelor.

În cazul cînd preparatele sînt poroase sau pulverulente, este necesară o consolidare a lor cu diferiți lianți (colofoniu, bachelită, balsam de Canada, ciment dentar etc.), apoi se trece la lustruirea eșantionului.

Probele lustruite se pot examina la microscopul metalografic pentru a se observa microstructura, fiindcă uneori pot apărea constituenți colorați de structură chiar în probele neatacate (Mg_2Si-albastru, Cu_2Sb violet, CuO albăstrui-verde etc.). De asemenea, în aliajele cu constituenți de densități diferite, structura poate apărea prin simpla lustruire; la fel incluziunile nemetalice (zgură, oxizi, sulfuri, grafit etc.), defectele (retasuri, fisuri) pot apărea fiindcă ele nu reflectă lumina și apar negre.

În general însă structura metalului apare prin atacare cu diferiți reactivi, fie ca urmare a dizolvării stratului superficial ecruisat (Beilby), fie în urma colorării diferiților constituenți structurali (depunere de oxizi), fapt care permite distingerea lor și uneori chiar identificarea lor.

Atacarea se face prin introducerea suprafeței lustruite în reactiv sau prin ștergerea ei cu un tampon de vată umezit în reactiv pînă cînd dispare luciul original. După atacare, proba se spală în apă și alcool și se usucă.

Procesul de pregătire al suprafeței metalice în vederea analizei metalografice — microstructurale, în diverse etape de șlefuire cu diferiți abrazivi (hîrtie de șmirghel din ce în ce mai fin) este arătată în figura 3.II. *a*, *b*,*c*, de lustruire (*d*) și de atacare cu reactivi (*e*).

Colorarea constituenților structurali se produce atît în urma atacului obișnuit, cît și prin încălzirea probei sau combinat (încălzire plus reactiv). Astfel, în figura 4.II este prezentată microstructura în culori, realizată cu atac prin încălzire a unei probe de fontă cenușie *perlitică* (*a*), raportul de mărire fiind 500 : 1, și a unei probe de oțel *hipereutectoid* călit (*b*). În albastru apare martensita, iar în roșu cementita secundară.

În figura 5.II este redată microstructura obținută prin atac combinat (încălzire plus reactiv) a unei probe de oțel feritoperlitic (*a*). Cristalitele de ferită apar în diferite culori ca urmare a orientării diferite a rețelei. În figura 5.II. *b* este obținută în aceleași condiții microstructura unei probe de fontă albă eutectică (500 : 1).

Reactivii metalografici utilizați pentru evidențierea detaliilor microstructurale sînt foarte numeroși și foarte diferiți, în funcție de natura aliajului și de scopul special al atacului. În general, ei sînt soluții de acizi în alcool.

1.3. *Analiza microstructurii sistemelor metalice*

După ce probele au fost analizate din punct de vedere microstructural, prin examinarea directă a formei exterioare a defectelor și a secțiunilor preparate cu ochiul liber sau cu ajutorul unor lupe simple, informațiile sînt sistematic completate cu rezultatele obținute în urma analizei microstructurale cu ajutorul microscopului metalografic pe secțiuni șlefuite, atacate și neatacate.

O primă problemă care stă în fața analizei metalografice este determinarea incluziunilor nemetalice în metalele pure, oțeluri, fonte și aliajele neferoase pentru dirijarea proceselor tehnologice de elaborare ale acestora.

Pentru oțelurile deformate plastic, determinarea incluziunilor se face pe secțiuni, care conțin direcția efortului de deformare. În funcție de comportarea la deformare, incluziunile nemetalice sînt plastice sau fragile, iar după natura lor sînt oxizi, sulfuri și silicați. În cadrul incluziunilor fragile intră oxizii și unii silicați. Mai există incluziuni globulare nedeformate, ca bioxidul de siliciu (SiO_2) și unii silicați.

Dintre oxizii cei mai frecvenți în fier sînt FeO și MnO din categoria incluziunilor fragile; ambii apar la microscop sub forma unor incluziuni rotunde sau ovale, cenușiu-închis sau verzui, așa cum este redat în figura 6.II pe o probă de oțel neatacată.

Incluziunile plastice, de tipul sulfurilor MnS și FeS, prin deformarea oțelului la cald se alungesc mult, prezentînd aspectul unor linii subțiri închise, net delimitate, așa cum se vede în figura 7.II pe o probă neatacată de oțel. Silicații plastici se remarcă printr-o duritate mai ridicată decît a sulfurilor, fapt care îi deosebește net de acestea. Ei apar de culoare închisă, mai aglomerați și cu margini foarte neregulate.

Restul incluziunilor care apar nedeformate se încadrează în categoria incluziunilor globulare nedeformate și pot fi SiO_2, silicați și alte combinații. Aspectul incluziunilor globulare nedeformate este redat în figura 8.II pentru o probă de oțel neatacată.

Pentru a se putea stabili natura incluziunilor, pe lîngă cercetarea microscopică în cîmp luminos se mai utilizează cercetarea în cîmp întunecat și în lumină polarizată sau cercetarea metalografică prin atac cu diverși reactivi, dar metoda este anevoioasă și nesigură în acest ultim caz.

Pe cale microscopică se mai pot determina și alte defecte de material, cum sînt crăpăturile de laminare, de călire etc.

Studiul defectelor de material are o mare importanță în tehnologia construcțiilor de mașini, pentru că aceste defecte, chiar microscopice constituie puncte de slăbire și cu timpul chiar de rupere a organelor de mașini. Analiza microstructurală intervine și atunci cînd este vorba de cercetarea purității metalelor și a structurii granulare, cunoscut fiind faptul că impuritățile insolubile de preferință se dispun la suprafața granulelor și deci la limita de separație dintre granule sub formă de incluziuni. Astfel, spre exemplu, în figura 9.II este reprezentată microstructura scandiului metalic distilat, conținînd 0,69% Cu; 0,2% Fe; 0,01% Mo; 0,06% N; 0,105% O; 0,003% H; 0,01% Ca. Se văd net delimitate frontierele dintre granule și incluziunile aglomerate la limita de separare. Prima figură este mărită de 500 de ori, iar a doua de 1 000 de ori, microstructura fiind relevată prin atac cu nital.

Procesul de purificare este net pus în evidență în figura 10.II, unde este dată microstructura unei probe de scandiu distilat mai pur, care conține 0,04% Cu; 0,016% N; 0,034%O; 0,002%H; 0,008% Ca; 0,01% Mo; 0,003% Fe. La aceeași mărire (500 X), ca și în figura 9. II, granițele dintre granule se văd net delimitate și practic fără incluziuni [11].

Studiul structurii granulare a metalelor este important și atunci cînd se pune problema creșterii monocristalelor. În primul rînd, un metal care conține incluziuni insolubile nu este bun pentru monocristale, fiindcă acestea, aglomerîndu-se la limita dintre granule, împiedică mai departe creșterea lor. În al doilea rînd, se urmărește la microscopul metalografic însuși procesul de creștere al monocristalului.

Analiza microstructurală a sistemelor metalice este de neînlocuit ori de cîte ori se alcătuiește diagrama de fază pentru diferite sisteme de aliaje. Pe această cale se pot pune în evidență domeniile de solubilitate solidă a componenților, cele cu amestecuri mecanice de două sau de mai multe faze și formarea compușilor intermetalici prin reacție în fază solidă.

Pentru exemplificare descriem mai jos diagrama de echilibru a sistemului binar SbSn, care formează atît soluţii solide, cît şi amestecuri mecanice de două faze, aşa cum este indicat pe diagrama din figura 11.II.

În figura 12.II este reprezentată microstructura amestecului mecanic $\alpha + \beta'$ pentru compoziţia 90% Sb + 10% Sn. Se disting foarte clar cristalele primare de soluţie solidă α (culoare deschisă) incluse în masa β' (de culoare închisă).

Microstructura soluţiei solide β' este reprezentată în figura 13.II, în care se văd cristalele omogene de SbSn — β' pentru compoziţia 50% Sb + 50% Sn.

Amestecul mecanic dintre fazele β' şi γ este redat în figura 14. II pentru concentraţia 30% Sb + 70% Sn. Se văd cristalele primare β' incluse în masă γ (de culoare închisă).

În fine, figura 15.II redă pentru aliajul 5% Sb + 95% Sn microstructura dendritică a fazei γ neomogene.

Subliniem faptul că la compoziţia 50% Sb + 50% Sn se formează un compus intermetalic, care poate forma soluţii solide atît cu stibiul, cît şi cu staniul.

Analiza microstructurală are o importanţă deosebită în studiul acţiunii diferiţilor modificatori asupra oţelurilor, fontelor, metalelor şi aliajelor. Este cunoscut faptul că un oţel, metal sau aliaj cu structură macrogranulară, prezintă slabe calităţi mecanice şi termice în ce priveşte rezistenţa la solicitări şi la oxidare [12]. Prin introducerea modificatorilor sub forma unor mici adaosuri de pămînturi rare, structura devine microgranulară şi însuşirile materialului se îmbunătăţesc considerabil. Iată, spre exemplu, în figura 16.II este redată modificarea microstructurii magneziului (*a*) sub influenţa adaosului de 0,3% La, Ce, Nd (*b*) şi de 3% La, Ce, Nd (*c*) care au un puternic efect modificator (mărirea este 200X). Se vede foarte clar cum sub acţiunea modificatorilor macrogranulele de magneziu se fărîmiţează în mod continuu, substanţa devenind microgranulară.

Tot prin analiză metalografică se urmăreşte modificarea structurii oţelurilor, fontelor şi diverselor aliaje sub influenţa tratamentelor termice şi mecanice, spre exemplu procesul de cementare al oţelurilor etc. Aceste probleme tehnice sînt descrise în amănunt în orice lucrare de metalurgie fizică (vezi, de exemplu, [10]).

1.4. *Studiul structurii domeniilor de magnetizare spontană*

O altă problemă de structură a corpului solid, nu mai puţin importantă din punct de vedere practic decît cele prezentate în paragraful precedent, este structura domeniilor de magnetizare în feromagnetice şi în ferite.

După cum se ştie, proprietatea fizică de bază a stării feromagnetice, proprie unor substanţe cristaline şi amorfe este prezenţa magnetizării spon-

tane ($\vec{I}_s$) chiar în absența cîmpului magnetic exterior ($\vec{H}_e = 0$). Magnetizarea spontană este determinată de faptul că între unele grupe de electroni ai cristalului feromagnetic acționează puternice interacțiuni electrostatice, interacțiuni de schimb. În virtutea acestor interacțiuni, din punct de vedere termodinamic minimul energiei pentru substanța feromagnetică în stare de echilibru corespunde aranjamentului paralel al momentelor magnetice de spin. Cu toate acestea, o probă feromagnetică de dimensiuni finite în stare de echilibru termodinamic și în absența cîmpului magnetic exterior este lipsită de un moment magnetic rezultant (de o magnetizare rezultantă). Acest rezultat se explică prin faptul că alături de interacțiunea de schimb, care asigură orientarea paralelă a momentelor magnetice de spin, mai există încă interacțiuni magnetice, pentru care existența unei magnetizări rezultante nu este favorabilă din punct de vedere termodinamic.

De obicei, în prezența unei magnetizări rezultante într-o probă de dimensiuni finite, pe suprafața ei exterioară apar „sarcini" magnetice superficiale, legate de saltul componentei normale a vectorului magnetizare la limitele exterioare ale probei ($Div\ \vec{I}_s \neq 0$). Din această cauză apare cîmpul magnetic $\vec{H}_0$ cu energie pozitivă. În felul acesta, starea cu o magnetizare rezultantă apare termodinamic neavantajoasă (în cîmp $\vec{H}_e = 0$). Așadar, în mod necesar trebuie să apară un proces de *autodemagnetizare,* care să transforme proba feromagnetică dintr-o stare cu o magnetizare rezultantă maximă (care se poate realiza într-un cîmp exterior puternic $\vec{H}_e$) într-o stare cvasidemagnetizată, corespunzătoare minimului potențialului termodinamic la $\vec{H}_e = 0$.

Este evident că interacțiunea de schimb și interacțiunile magnetice au tendințe opuse. Interacțiunile de schimb puternice au o rază scurtă de acțiune, în timp ce interacțiunile magnetice mai slabe au o rază lungă de acțiune. Chiar din această cauză se poate realiza o asemenea distribuție spațială de echilibru a magnetizării spontane $\vec{I}_s$ într-o probă feromagnetică de dimensiuni finite, pe lîngă care în volumul total al probei, cu excepția unor mici regiuni (domeniile de închidere), se păstrează orientarea paralelă (antiparalelă) a momentelor magnetice de spin (fig. 17. II) și totodată se îndeplinește cerința minimului energiei de interacțiune magnetică (Div $\vec{I}_s = 0$) [13].

În mod intuitiv a fost prevăzut caracterul unei asemenea stări de echilibru de către P. Weiss [14] încă din 1907, cînd a emis ipoteza domeniilor de magnetizare.

În prezent, această ipoteză a devenit o certitudine atît din punct de vedere teoretic, cît și experimental, în sensul că s-au pus în evidență domeniile de magnetizare spontană pe cale microscopică și au fost explicate din punct de vedere teoretic. Existența domeniilor de magnetizare a fost confirmată indirect prin studiul salturilor Barkhausen și direct prin

celebra experienţă cu figurile lui Bitter [15] şi Akulov [16], a cărei descriere se dă mai jos.

Pe şlifuri pregătite în acelaşi mod ca pentru analiza microstructurală metalografică deja descrisă, se întinde un strat subţire dintr-o soluţie coloidală cu suspensie fină din pulbere de magnetită (Fe_3O_4). Particulele de magnetită, care constituie nişte dipoli magnetici de dimensiuni mici, sub influenţa cîmpurilor magnetice neuniforme (dispersive) care se formează la limita dintre domenii, sînt atrase şi se dispun după direcţia şi în apropierea pereţilor dintre domenii, formîndu-se astfel figuri geometrice clare care se pot observa cu un microscop optic obişnuit sau cu microscopul metalografic. La fel ca structura microgranulară a metalelor, ele pot fi fotografiate. În figura 18.II este redată structura domeniilor de magnetizare într-un aliaj de fier-siliciu texturat [17], obţinută cu metoda figurilor Bitter-Akulov descrisă mai sus. Pe figură se vede şi structura microgranulară a aliajului, iar domeniile de magnetizare sînt dispuse în limitele grăuntelui, avînd pereţii paraleli între ei şi totodată paraleli cu vectorul intensitate de magnetizare spontană $\vec{I}_s$, care este dirijat după direcţia de uşoară magnetizare a grăuntelui [001]. În două domenii alăturate, sensurile vectorului $\vec{I}_s$ sînt opuse. Se vede de asemenea că domeniile de magnetizare se termină la limitele granulelor, fluxul magnetic închizîndu-se prin aşazisele domenii superficiale de închidere. Pentru claritate se ilustrează schematic formarea domeniilor de închidere şi orientarea vectorului $\vec{I}_s$ în cadrul domeniilor elementare de magnetizare pentru cazul monocristalului de fier-siliciu [18], [19], aşa cum se vede în figura 19.II.

Este semnificativ faptul că asupra formării domeniilor de magnetizare au influenţă o mulţime de factori. Pe lîngă interacţiunile de schimb şi cele magnetice, un rol important îl au anizotropia magnetocristalină şi neomogenităţile cristalului, ca structura microgranulară, impurităţile şi defectele de reţea şi tensiunile mecanice din reţea (v. fig. 18 II).

Ipoteza domeniilor de magnetizare şi-a găsit pentru prima dată o explicaţie teoretică cantitativă în lucrările lui Frenkel şi Dorfman [20]. Ei au calculat dimensiunile liniare l ale domeniilor ţinînd seama numai de concurenţa dintre interacţiunea de schimb şi acţiunea de demagnetizare a suprafeţei, obţinînd că $l \sim L^{1/2}$, unde L este dimensiunea liniară a probei.

Teoria cantitativă riguroasă a domeniilor feromagnetice a fost elaborată de către Landau şi Lifşiţ [21], [22], care au luat în considerare şi energia de anizotropie magnetocristalină. În felul acesta s-a explicat faptul că magnetizarea în cadrul domeniilor feromagnetice este dirijată în lungul axelor de uşoară magnetizare. În cazul cristalelor uniaxe, domeniile de magnetizare au forma unor straturi plan-paralele [23]. Modelul teoretic al domeniilor de magnetizare spontană, după Landau şi Lifşiţ, într-un cristal uniax este de forma dată în figura 19. II.

Trebuie subliniat faptul că benzile Bitter-Akulov redau structura domeniilor de magnetizare numai la suprafaţa cristalului şi nu în interiorul volumului său. Dacă suprafaţa cristalului feromagnetic, chiar în cazul

aliajului fier-siliciu, este înclinată sub un unghi mic față de planul cristalografic (100) în care sînt dispuse axele de ușoară magnetizare, atunci figura de mai sus (fig. 19. II) se complică. În apropierea benzilor care separă domeniile feromagnetice încep să apară ramificații sub forma „cetinei de brad" (fig. 20. II). Prin creșterea unghiului de înclinare, figura se complică și mai mult și acele de brad încep să se suprapună.

S-a afirmat anterior că defectele de rețea au o mare influență asupra formei domeniilor de magnetizare. Într-adevăr, cu ajutorul benzilor Bitter-Akulov s-a pus în evidență structura fină a domeniilor de magnetizare în vecinătatea spațiilor goale, sau a incluziunilor străine, așa cum se poate vedea din figura 21.II. Apariția structurii fine a fost prevăzută de către Néel [24] și Kondorski [25] în mod teoretic.

O tratare teoretică mai dezvoltată a acestor procese este dată de către Goodenough [26], iar detalii experimentale în legătură cu apariția lor pot fi găsite în lucrarea lui Bates și Martin [27].

Sub influența tensiunilor mecanice aplicate probei policristaline sub limita de elasticitate, se schimbă în întinderea microgranulelor direcția de ușoară magnetizare pe direcția tensiunii aplicate și în felul acesta se poate urmări dinamica dispariției domeniilor de magnetizare din direcția inițială și apariția lor în direcția tensiunii aplicate [17]. Dinamica domeniilor de magnetizare se mai poate urmării și în prezența cîmpului magnetic exterior, orientat pe diferite direcții.

În stratul superficial al probelor feromagnetice (monocristaline), în urma prelucrării mecanice apar tensiuni mecanice care determină apariția unor domenii de magnetizare cu structură de mozaic. Forma figurilor depinde foarte mult de direcția pe care s-a făcut șlefuirea suprafeței. În figura 22.II este redată structura de mozaic în cazul unei șlefuiri neorientate (*a*) și al șlefuirii orientate după direcția indicată cu săgeată (*b*) și (*c*) pentru o probă de Fe — Si monocristalină.

Inițial, cînd au fost descoperite asemenea structuri de domenii, s-a crezut că ele reprezintă fenomene noi, caracteristice probelor, dar repede după aceea s-a constatat că reprezintă numai fenomene superficiale, care se pot înlătura prin polizare electrolitică în urma dizolvării stratului superficial deformat sau prin tratament termic de cîteva ore în atmosferă reducătoare de hidrogen. După asemenea tratamente apare structura de domenii caracteristică [28]. Structura de mozaic poate fi provocată în urma practicării unei zgîrieturi pe suprafața probei, ceea ce constituie un argument în plus în favoarea afirmației făcute.

Prin acțiunea tensiunilor interioare probei, în monocristalul de fier-siliciu apar domeniile de magnetizare cu pereții separatori sub formă de zigzag, așa cum se vede în figura 23.II. Tensiunile interne s-au creat prin încălzirea puternică a probei în timpul polizării electrolitice și care apoi a fost răcită brusc [29]. Orientarea vectorului $\vec{I}_s$ este reprezentată prin săgeți în limitele domeniilor de magnetizare. În figura 24.II este reprezentată structura domeniilor cu frontiere în zigzag pentru planul (100) al monocristalului fier-siliciu (4% Si) călit la 743 K.

În cazul feritelor cu structura magnetoplumbitei, $Ba_3Zn_3Fe_{24}O_{41}$, sub formă monocristalină, s-a obținut structura domeniilor de magnetizare de tipul celei redate în figura 25. II prin același procedeu ca și în cazul metalelor feromagnetice și al aliajelor lor [30].

Este de subliniat că există multe lucrări care se ocupă cu studiul structurii de domenii a feromagneticilor și că varietatea acestor structuri este cu mult mai mare decît cea prezentată aici. În plus, metodele de studiu a domeniilor de magnetizare s-au dezvoltat și ele, astfel că în afară de metoda benzilor Bitter-Akulov există metoda magnetooptică, metoda de determinare a cîmpurilor magnetice de dispersie la suprafața cristalului cu ajutorul fasciculelor electronice glisante, metoda de iradiere a corpurilor feromagnetice cu fascicule de neutroni, metoda microscopiei electronice și metoda anihilării perechilor electron-pozitron, care însă nu pot fi descrise aici din lipsă de spațiu.

2. Microscopia electronică

În ultimele două decenii s-a dezvoltat puternic ramura microscopiei denumită *microscopie electronică*, metodă care permite observarea vizuală a substanțelor la măriri mult superioare celor din microscopia optică. La baza microscopiei electronice stau proprietățile de propagare și de focalizare ale fasciculelor de electroni, asemănătoare cu radiația luminoasă.

Microscopul electronic este singurul instrument care permite să se observe în mod direct și să se studieze particulele infime — agregate de atomi și molecule — din care sînt formate toate corpurile solide ce ne înconjură. Proprietățile corpului solid, în mare parte, sînt determinate de către ansamblul acestor microparticule, care se poate spune că formează „structura lui fină". Cunoașterea structurii lui fine cu ajutorul microscopului electronic permite o pătrundere mai adîncă în tainele corpului solid și deci o rezolvare efectivă a problemei obținerii celor mai diferite materiale cu proprietăți dinainte propuse. Acest fapt determină rolul mereu crescînd al microscopului electronic atît în domeniul științific, cît și în industrie.

Importanța științifică și tehnică a informațiilor obținute cu microscopul electronic este cu atît mai mare, cu cît este vorba de observarea și de studierea directă a planelor reticulare și a diferitelor genuri de defecte în structura cristalelor. Dacă la acestea se mai adaugă posibilitățile excepționale ale microscopului electronic de a se observa direct diversele procese, ca transformările de fază, deformările plastice, fenomenele de magnetizare, interacțiunea defectelor între ele și cu impuritățile, reacțiile de suprafață etc., precum și posibilitățile de identificare a cristalelor de dimensiuni microscopice și submicroscopice, rezultă clar domeniul său larg de aplicabilitate datorită puterii mari de rezoluție în raport cu microscopul optic.

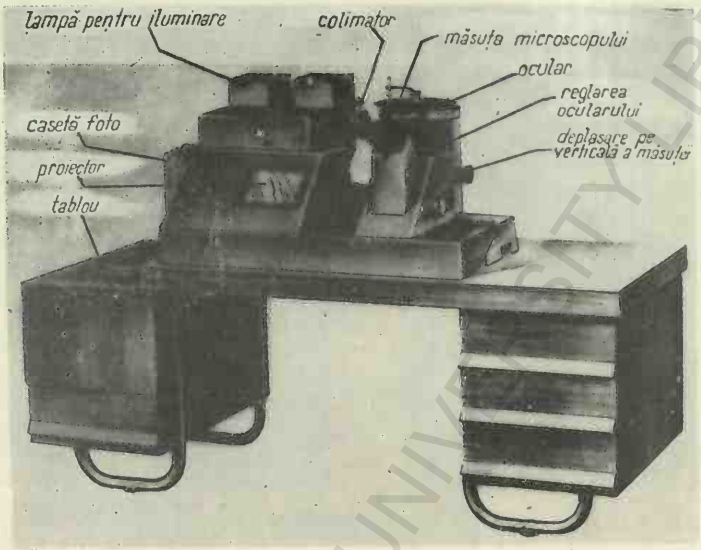


Fig. 2.II

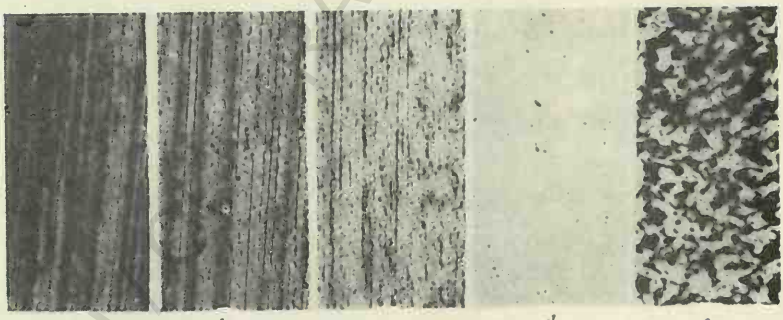


Fig. 3.II

BCU IASI
Univ. „AL. I. CUZA" Bibl. de Fizică

Fig. 4.II *a*

Fig. 4.II *b*

Fig. 5.II *a*

Fig. 5.II *b*

Univ. „Al. I. Cuza" Bibl. de Fizică

Fig. 6.II

Fig. 7.II

Univ. „Al. I. Cuza" Bibl. de Fizică

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 8.II

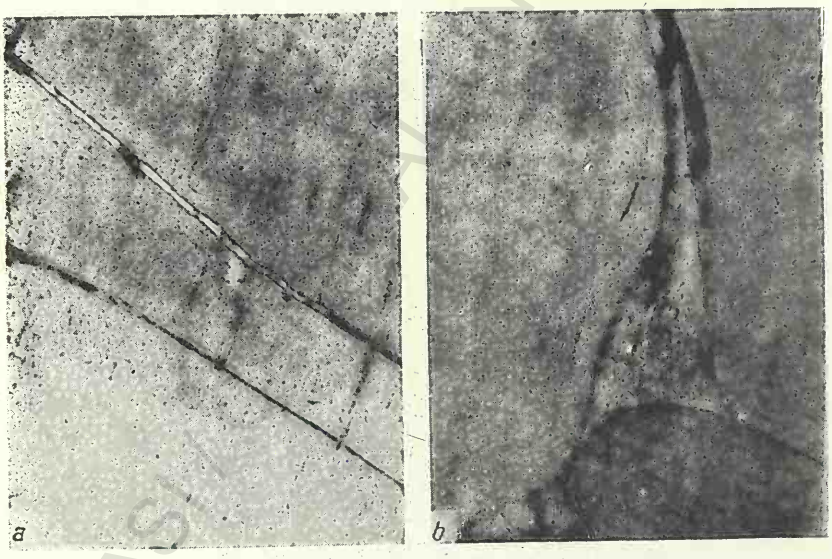


Fig. 9.II

BCU IAȘI / BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ / UNIVERSITY LIBRARY

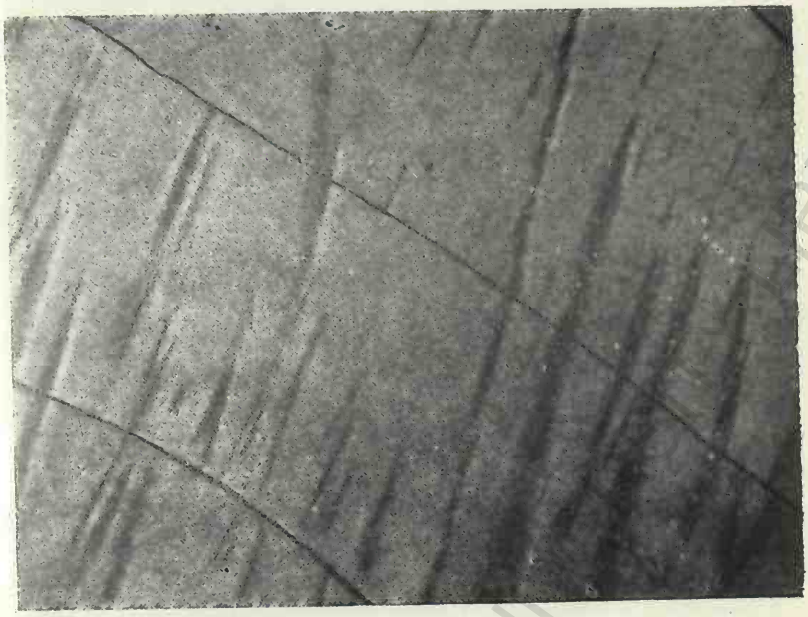


Fig. 10.II

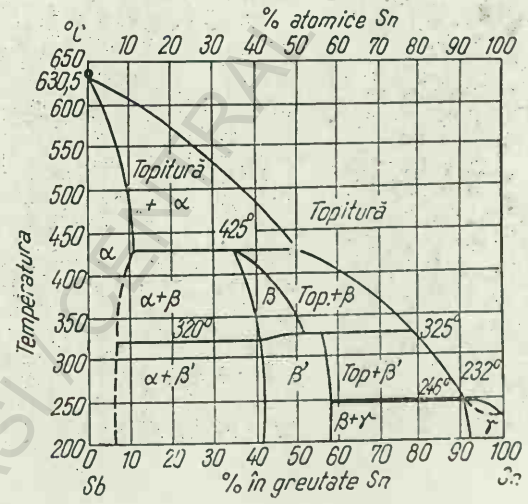


Fig. 11.II

Univ. „Al. I. Cuza" Bibl. de Fizică

BCU IASI

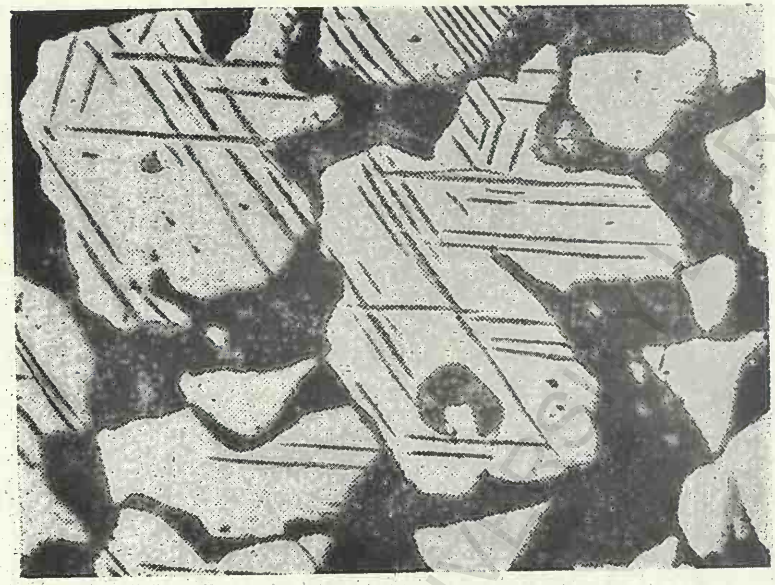


Fig. 12.II

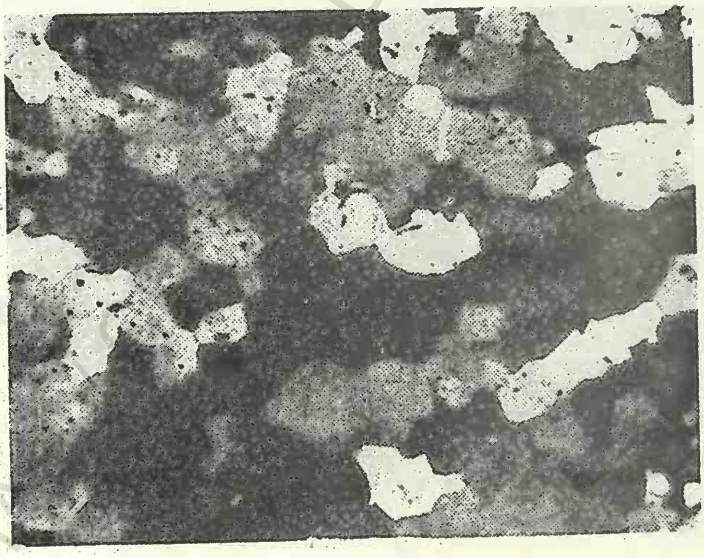


Fig. 13.II

BCU

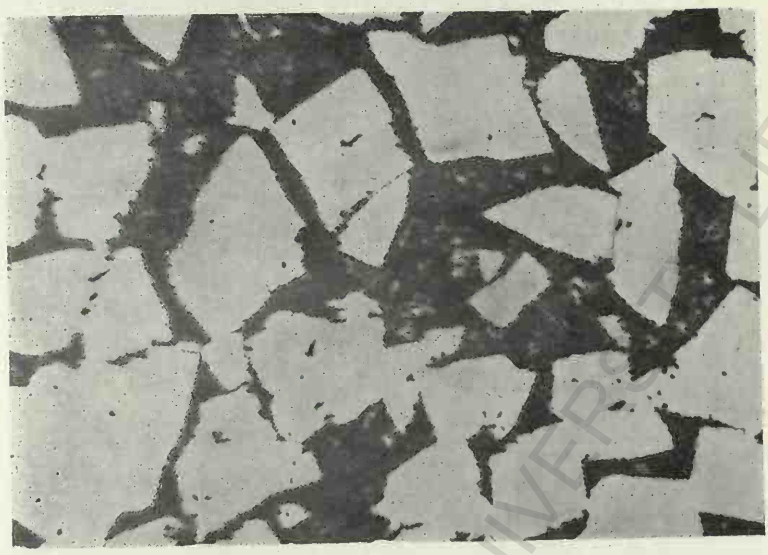


Fig. 14.II

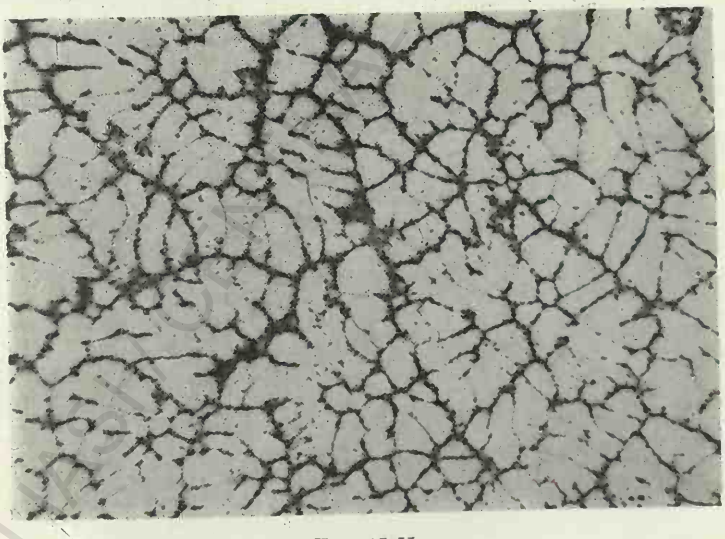


Fig. 15.II

Univ. „AL. I. CUZA" Bibl. de Fizica

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

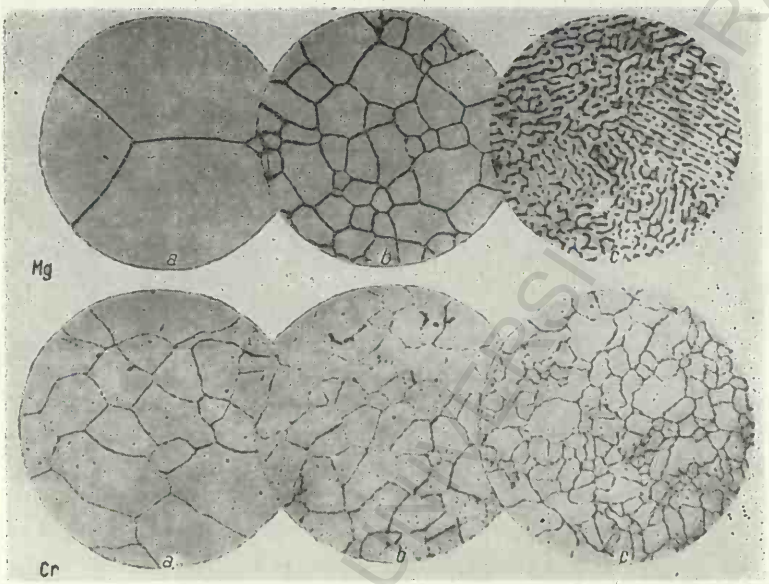


Fig. 16.II

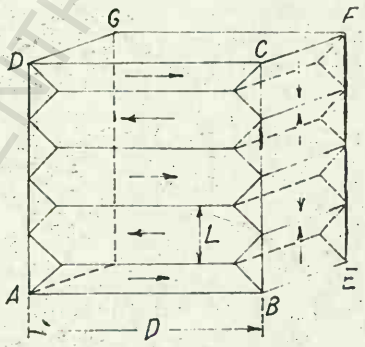


Fig. 17.II

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

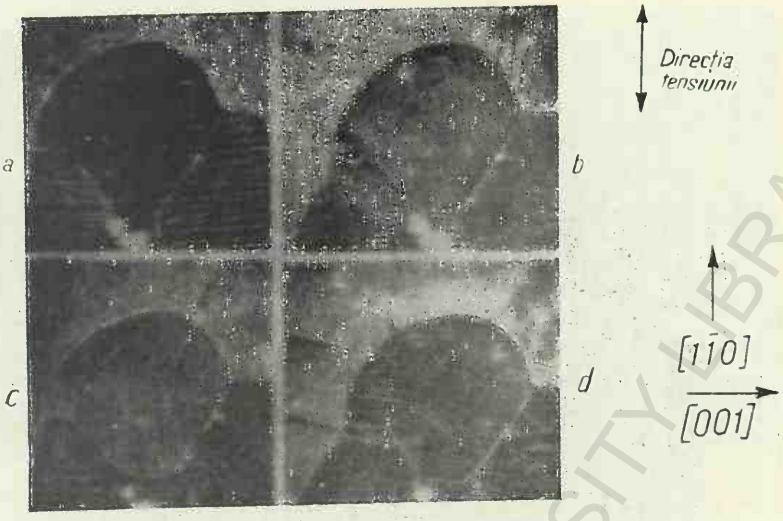


Fig. 18.II

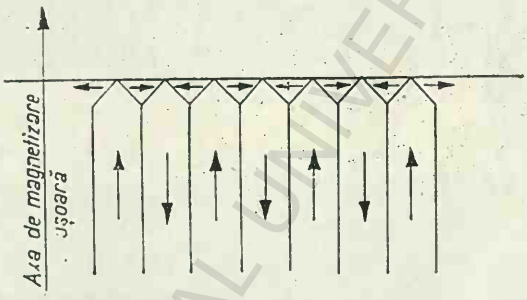


Fig. 19.II

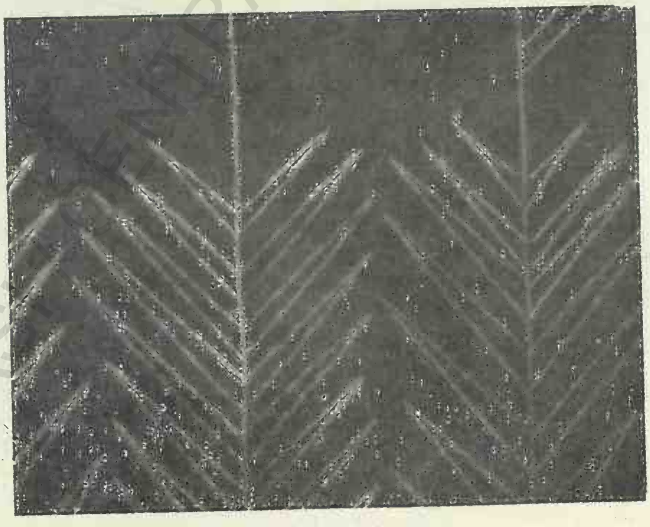


Fig. 20.II

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY
Univ. „Al. I. Cuza" Bibl. de Fizică

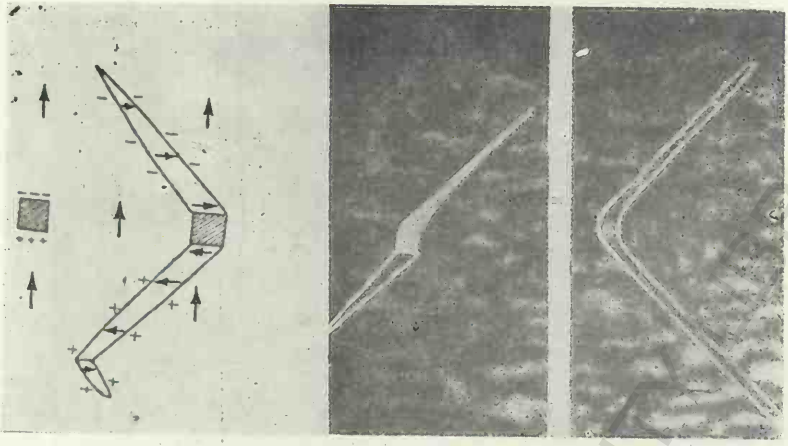


Fig. 21.II

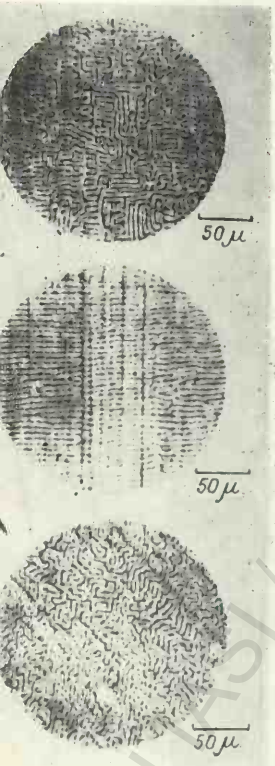


Fig. 22.II

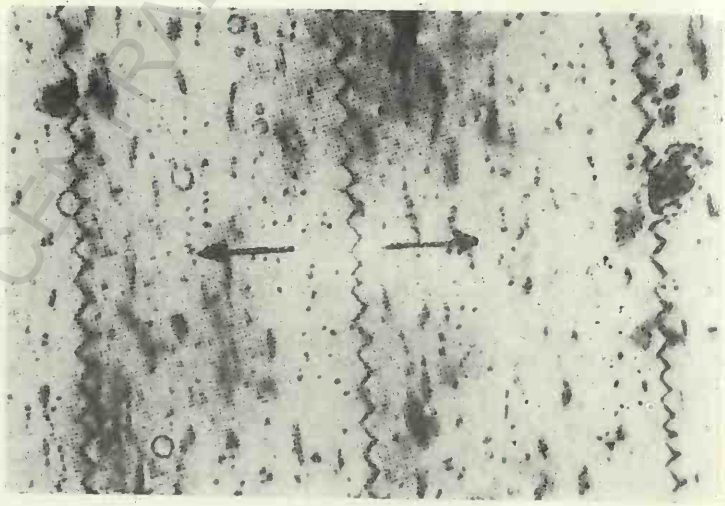


Fig. 23.II

BCU Cluj / Central University Library

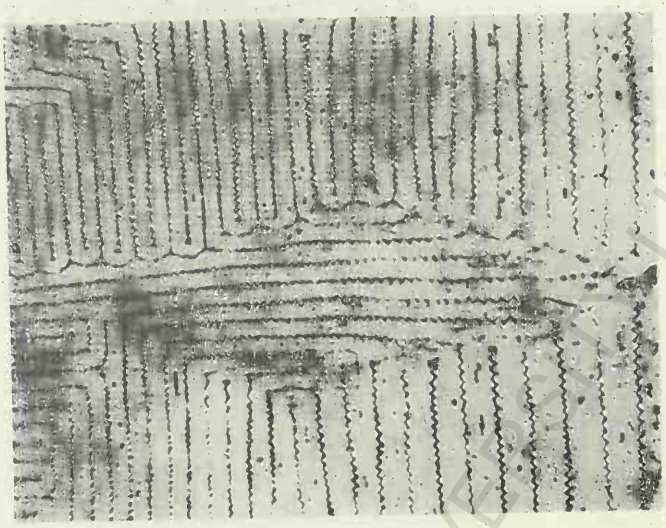


Fig. 24.II

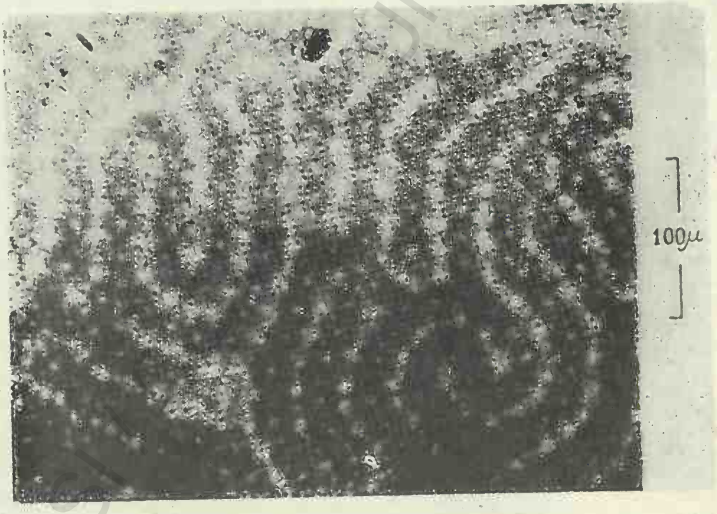


Fig. 25.II

BCU IAȘI
UNIVERSITY LIBRARY
Univ. „Al. I. Cuza" Bibl. de Fizică

2.1. *Elemente de optică electronică*

Unui fascicul de electroni accelerați la o diferență de potențial U, i se poate asocia o undă cu lungimea dată de relația

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\,m\,e\,U}}, \text{ sau } \lambda = \frac{h}{p}, \qquad (1.\ II)$$

unde m și e sînt masa, respectiv sarcina electronului. Mișcarea electronului în cîmpuri electrice și magnetice este asemănătoare cu propagarea luminii în medii optice neomogene.

Astfel, legea reflexiei a lui Snelius din optica geometrică poate fi adaptată pentru cazul trecerii unui fascicul de electroni printr-o suprafață care separă două regiuni cu potențiale diferite:

$$n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2, \qquad (2.II)$$

unde n_1 și n_2 sînt indicii de refracție în regiunile cu potențiale U_1 și U_2. În acest caz, dacă se creează un cîmp electric ale cărui suprafețe echipotențiale vor fi asemănătoare cu suprafețele unei lentile obișnuite de sticlă, atunci un asemenea cîmp va acționa asupra fasciculului de electroni ca o lentilă. În practică, cîmpuri ale căror suprafețe echipotențiale să fie asemănătoare din punct de vedere geometric cu suprafața unei lentile optice pot fi create cu ajutorul unor diafragme metalice cărora li se aplică diferite diferențe de potențial electric.

Tipurile cele mai răspîndite de *lentile electrostatice* sînt:

— *lentila cu imersie*, compusă din una sau mai multe diafragme situate astfel încît potențialul cîmpului electric să varieze în mod continuu de la suprafața obiectului (fig. 26.II. *a*);

— *lentila singulară*, compusă în general din trei diafragme, cele exterioare avînd un potențial identic, dar diferit de potențialul diafragmei interioare (fig. 26. II. *b*);

— *lentila bipotențială*, compusă din doi cilindri coaxiali de diametre identice sau diferite și legați la potențiale diferite (fig. 26. II. *c*).

În figură sînt indicate mersul razelor electronice și de asemenea analogia optică a acestor lentile.

Proprietățile de focalizare ale fasciculelor de electroni pot fi puse în evidență și în cazul cîmpurilor magnetice constante care prezintă o simetrie axială. Astfel, în cazul cîmpului magnetic creat de un solenoid scurt (fig. 27. II), electronii emiși dintr-un punct A de pe axa de simetrie a cîmpului (și care au aceeași viteză) se vor reîntîlni în B, așezat tot pe axă, după ce vor parcurge fiecare o mică circumferință în cîmpul

magnetic. Pentru o astfel de lentilă, distanţa focală f se poate determina cu ajutorul expresiei

$$\frac{1}{f} = \frac{0{,}022}{U} \int_{-\infty}^{+\infty} H_z^2 \, dz, \qquad (3.\ II)$$

unde f se ia în cm, U este potenţialul accelerator şi H_z intensitatea cîmpului magnetic în direcţia axei de simetrie a solenoidului. Tot pentru lentilele magnetice este verificată relaţia

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f}, \qquad (4.\ II)$$

unde a şi b sînt distanţa punctului A, respectiv a punctului B de centrul solenoidului. Imaginea obţinută cu o lentilă mag-

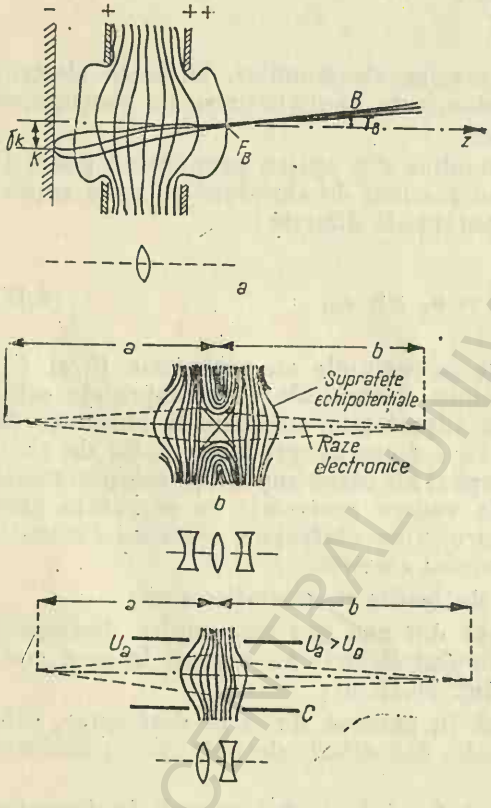


Fig. 26. II

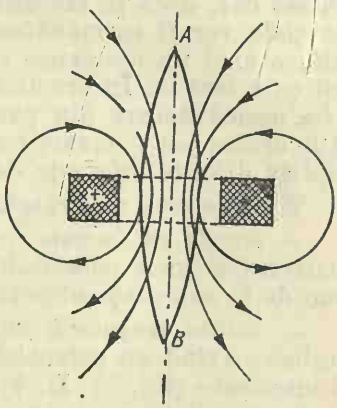


Fig. 27. II

netică va fi reală, mărită şi rotită faţă de obiect cu un unghi φ dat de relaţia

$$\varphi = \frac{0{,}15}{\sqrt{U}} \int_{-\infty}^{+\infty} H_z \, dz. \qquad (5.\ II)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceste formule sînt valabile numai pentru cazul lentilelor scurte, unde întinderea cîmpului magnetic H de-a lungul axei este mult mai mică decît distanţa focală. Această condiţie poate fi respectată pentru măriri foarte mici. La microscoapele electronice, unde măririle sînt mari, aceste formule dau erori însemnate şi în locul lor se folosesc formule aproximative.

Lentilele electrostatice şi magnetice folosite în practică au în general o construcţie specială, care permite corectarea aberaţiilor cromatice şi de sfericitate. Caracteristic pentru aceste tipuri de lentile este atît posibilitatea reglării puterii de mărire în funcţie de potenţialul accelerator U al electronilor, cît şi a distanţei focale a lentilelor.

2.2. *Principiul de construcţie al microscopului electronic*

Se poate defini ca microscop electronic aparatul care dă imagini mărite ale diferitelor obiecte şi care foloseşte în locul luminii un fascicul de electroni rapizi, iar ca lentile lentilele electrostatice sau magnetice. După tipurile lentilelor se deosebesc microscoape magnetice, electrostatice şi mixte.

Microscoapele magnetice se împart, la rîndul lor, în electromagnetice (unde drept lentile servesc cîmpurile formate de electromagneţi) şi magnetostatice (unde cîmpurile sînt create de magneţi permanenţi).

După procedeul de cercetare al obiectelor, microscoapele electronice pot fi:

— microscoape cu transmisie, în care electronii străbat obiectul;

— microscoape cu reflexie, în care imaginea se produce prin reflectarea electronilor de către obiect;

— microscoape cu emisie, în care obiectul este sursă de lumină (adică obiectul însuşi emite electroni);

— microscoape cu explorare, în care imaginea obiectului se obţine datorită unor electroni secundari emişi de către obiect, iar fasciculul primar de diametru foarte redus mătură toată suprafaţa obiectului;

— microscoape autoelectronice, în care se foloseşte emisia electronică proprie sub acţiunea unui cîmp puternic (cîmpul fiind de asemenea focalizat);

— microscopul cu umbră, în care pe ecran se proiectează umbra obiectului de la sursa de electroni „în formă de puncte".

În prezent, cea mai largă întrebuinţare o au microscoapele cu transmisie, care sînt prezentate în continuare. Acest tip are un principiu de funcţionare foarte simplu. În figura 28.II se ilustrează mersul razelor electronice printr-un microscop magnetic (*b*) şi unul electrostatic (*c*), prin analogie cu un microscop optic (*a*). Fasciculul de electroni rapizi este concentrat de o lentilă-condensor pe obiectul cercetat. Prima lentilă-obiectiv produce o mărire intermediară a imaginii, care este mărită

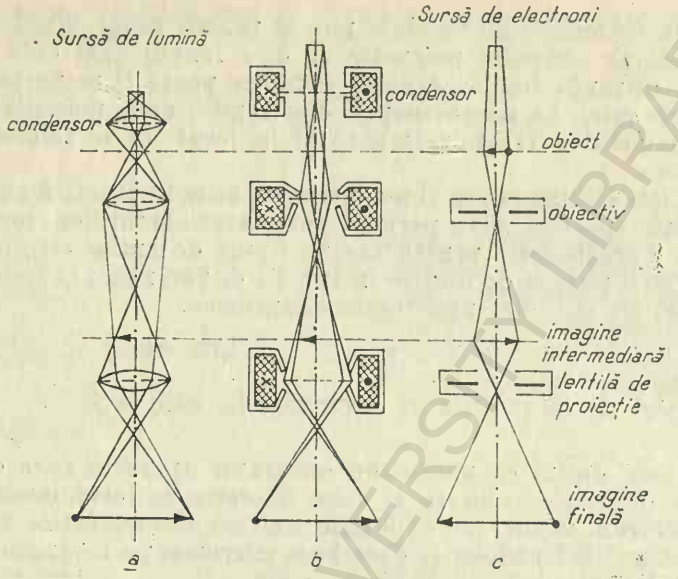


Fig. 28. II

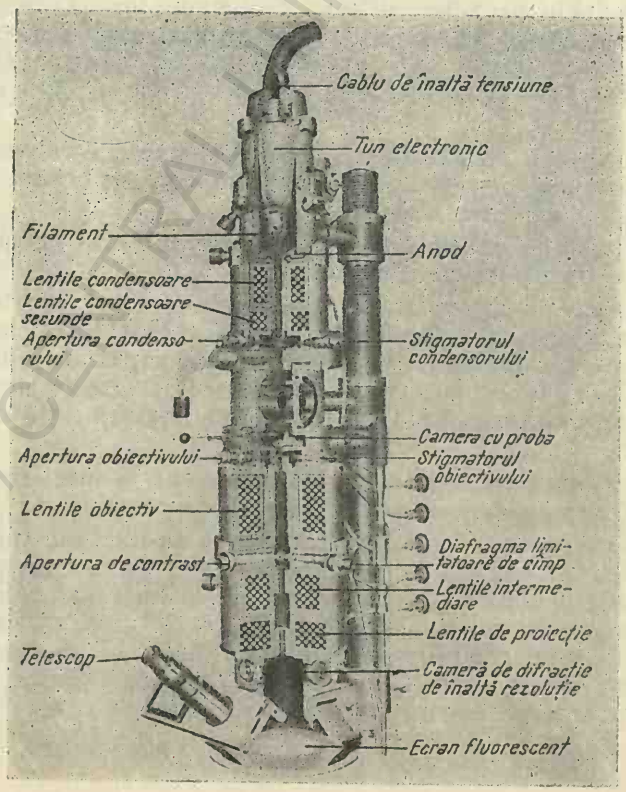


Fig. 29. II

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ulterior de către lentila de proiecţie. Ca rezultat, în planul inferior se obţine o imagine electronică finală a obiectului cercetat.

Pe toată traiectoria lor electronii parcurg un spaţiu vidat. Pentru ca imaginea electronică să devină vizibilă, este necesar să fie transformată în imagine luminoasă. Pentru aceasta, în planul imaginii finale se

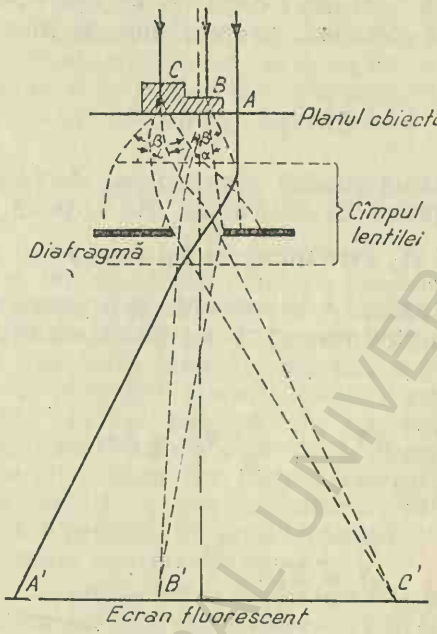


Fig. 30. II

aşază un ecran fluorescent. Construcţia microscopului electronic J.E.M.—7 este redată în figura 29.II.

Mecanismul de formare a imaginii la microscopul electronic este diferit de cel optic. Dacă în microscopul optic este necesar ca obiectul să aibă un coeficient de absorbţie al luminii diferit de cel al mediului sau al fondului, aici nu este îngăduită o absorbţie cît de puţin însemnată de către obiect. Din cauza energiei mari a electronilor, aceasta ar duce la o distrugere rapidă a obiectului şi observarea ar deveni imposibilă. De aceea este necesar să se stabilească astfel viteza electronilor şi grosimea obiectului, încît electronii să treacă prin obiect aproape fără absorbţie. Pentru obţinerea imaginii pe un ecran fluorescent este necesar ca densitatea electronilor să nu fie aceeaşi pe sectoarele corespunzătoare diferitelor detalii ale obiectului, în care caz aceste sectoare vor fi distincte. În caz contrar, ecranul se va lumina uniform şi pe el nu va apărea nici o imagine.

Electronii fasciculului emis, străbătînd obiectul, vor suferi o oarecare împrăştiere în urma ciocnirilor cu atomii obiectului, aceasta fiind dependentă atît de densitatea obiectului, cît şi de grosimea lui. În figura 30.II se poate observa apariţia contrastului în imaginea microscopului electronic pentru un obiect cu un relief oarecare.

La căderea pe 1 cm² de suprafaţă a electronilor pe o probă de grosime dx pe un unghi mai mare decît cel de apertură, se vor împrăştia un număr dN de electroni, proporţional cu numărul de electroni incidenţi N:

$$dN = -kN dx. \tag{6.II}$$

Coeficientul k caracterizează împrăştierea electronilor în medie pe toţi atomii care se găsesc în stratul dx. Se vede că pe 1 cm² se vor găsi $\frac{N_A}{A}\rho$ atomi, unde N_A este numărul lui Avogadro, A greutatea atomică, ρ greutatea specifică. Prin urmare, dacă vom caracteriza capacitatea de împrăştiere a unui atom prin σ_α, atunci ecuaţia (6.II) va primi forma

$$dN = -\frac{N_A}{A} N \sigma_\alpha \rho \, dx \tag{7.II}$$

şi prin integrare

$$N = N_0 e^{-\frac{N_A}{A}\sigma_\alpha \rho x}. \tag{8.II}$$

Mărirea σ_α se numeşte secţiune eficace de împrăştiere pentru tipul respectiv de atomi şi determină împrăştierea electronilor pe aceşti atomi sub un unghi mai mare decît cel de apertură α.

În acest caz se poate defini *contrastul* unui microscop ca raportul dintre numărul de electroni care trec prin diafragma de apertură după împrăştierea în două părţi diferite ale obiectului:

$$G = \frac{N_1 - N_2}{N_1} = 1 - \frac{N_2}{N_1}, \tag{9.II}$$

unde N_1 şi N_2 reprezintă numărul electronilor pe cm² rezultaţi din cele două părţi ale obiectului.

Înlocuind (8.II) în (9.II), se obţine

$$G = 1 - e^{-N_A\left(\frac{\sigma_{\alpha_2}}{A_2}\rho_2 x_2 - \frac{\sigma_{\alpha_1}}{A_1}\cdot\rho_1 x_1\right)}. \tag{10.II}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru grosimi x mici ale obiectelor, relaţia (10.II) se poate dezvolta în serie şi reţinînd primii doi termeni se obţine expresia

$$G = N_A \left(\frac{\sigma_{\alpha_2}}{A_2} \rho_2 x_2 - \frac{\sigma_{\alpha_1}}{A_1} \rho_1 x_1 \right), \qquad (11.II)$$

unde σ_α depinde şi de numărul atomic Z al obiectului. Astfel, la o aceeaşi grosime, contrastul va fi cu atît mai mare, cu cît se deosebesc mai mult după numărul atomic şi greutatea atomică, atomii din diferitele părţi ale obiectului. Cînd obiectul are acelaşi tip de atomi,

$$G = N_A \frac{\sigma_\alpha}{A} \rho (x_2 - x_1) \qquad (12.II)$$

şi deci contrastul se determină prin variaţia grosimii probei. Mărimea $\mu = A/(N_A \sigma_\alpha \rho)$ se numeşte coeficient de transparenţă al obiectului faţă de electroni. După cum arată experienţa, pentru energii ale electronilor cuprinse între 50 şi 100 keV, grosimea maximă a obiectului pentru care electronii suferă în principal ciocniri elastice este pentru substanţele anorganice 100—200 Å, iar pentru cele organice 1 000 Å. Imaginea obiectelor de grosimi mari suferă o aberaţie cromatică condiţionată de ciocnirile neelastice ale electronilor, care micşorează rezoluţia. Pe de altă parte, păturile prea subţiri nu dau un contrast suficient. Astfel pentru fiecare obiect există o grosime optimă. Obiectele masive pot fi studiate numai cu ajutorul unor metode indirecte.

Date fiind numeroasele influenţe externe şi interne care pot duce la perturbaţii în buna funcţionare a microscopului, se impun o serie de condiţii pentru funcţionarea optimă :

— obiectul trebuie să posede o rezistenţă mecanică suficientă pentru a nu se distruge sub acţiunea electronilor care îl bombardează. Obiectele prea subţiri se manipulează greu, iar cele groase se încălzesc şi se distrug;

— obiectul nu trebuie să se încarce electric sau să se ionizeze, lucru care perturbă propagarea fasciculului de electroni;

— preparatul trebuie să fie pur;

— sursa de alimentare a lentilelor electronice trebuie să aibă o mare stabilitate;

— trebuie să se evite încărcarea electrostatică a suprafeţelor din apropierea fasciculului de electroni;

— este necesară ecranarea microscopului şi îndepărtarea surselor de cîmpuri magnetice;

— trebuie evitate trepidaţiile;

— vidul din tubul microscopului trebuie să fie suficient de bun ca liberul parcurs al electronilor să fie mai mare decît lungimea microscopului.

Calitatea unui microscop electronic poate fi definită prin *puterea sa de rezoluţie*, care constă în distanţa minimă dintre două puncte care se mai văd distinct. Această distanţă poate fi dată de relaţia lui Abbé

$$d = \frac{0{,}61\ \lambda}{n \sin \alpha}, \qquad (13.II)$$

unde n este indicele de refracţie, iar α unghiul fasciculului de electroni care au lungimea de undă λ. În realitate, puterea de rezoluţie a microscopului electronic este mai scăzută decît limita teoretică, datorită imposibilităţii de a se corecta toate aberaţiile lentilelor electronice.

În ultimul timp, în urma perfecţionărilor continue aduse sistemului de focalizare şi al opticii electronice, s-au obţinut măriri indirecte pînă la 10^7 ori şi cu puteri de rezoluţie pînă la 1,27 Å.

2.3. *Metode de cercetare a preparatelor*

Din cauza imensei diversităţi a „structurii fine" proprie corpurilor ce ne înconjură şi a intervalului mare de dimensiuni ale elementelor lor componente (începînd de la dimensiunile atomice şi pînă la aproape un micron), pregătirea probelor pentru cercetare cu microscopul electronic constituie o problemă dificilă. Progresul general obţinut în domeniul aplicativ al microscopiei electronice este direct legat de perfecţionarea metodelor de preparare a probelor. În acest sens s-a dezvoltat o adevărată tehnică, s-ar putea spune chiar artă [31], însă spaţiul nu permite decît o descriere sumară a lor.

Metodele de cercetare a probelor pot fi directe sau indirecte, după tipul preparatului şi calităţile sale mecanice.

2.3.1. Metode directe

Aici se încadrează metodele în care preparatul se studiază introducîndu-se direct în microscopul electronic. În acest caz, proba se aşază pe o peliculă transparentă de suport, este inclusă în pelicule subţiri sau se obţin preparate cu ultramicrorelief sub formă de pelicule care au pe o parte sau pe ambele părţi relief de obiect, sau se confecţionează din probă secţiuni ultrasubţiri.

Aceste preparate sînt aşezate pe nişte suporturi speciale, care pot fi de mai multe feluri. Cele mai răspîndite sînt site metalice cu o formă rotundă cu un diametru de Ø = 3 mm şi care se stanţează dintr-o reţea fină de sîrmă de nichel sau bronz fosforos de Ø = 0,07 mm, iar ochiul Ø = 0,1 mm. Se mai folosesc diafragme metalice care au de asemenea

forme rotunde cu diametrul 3 mm. Acestea se folosesc pentru pelicule rezistente sau obiecte tari, însă au dezavantajul că permit un singur cîmp de observare. Se mai folosesc şi site din material plastic.

Peliculele de suport pentru preparat sînt subţiri, cu o mare rezistenţă mecanică şi la bombardarea electronică. Se întrebuinţează în acest scop pelicule de plastic : colodiu turnat pe suprafaţa apei, polivinil sau polistirol în benzen etc. Ca pelicule de suport pot fi şi pelicule din metale, ca Be, Al, Be-Al, care au o densitate mică şi o secţiune de absorbţie foarte mică. Se pot obţine pelicule de beriliu de 25 Å grosime, de aluminiu de 70—80 Å, de beriliu-aluminiu de 50—70 Å. Se mai întrebuinţează pelicule de cuarţ, carbon, oxizi, care prezintă avantajul că sînt rezistente, deşi se prepară mai dificil. Pulberile de studiat trebuie măcinate fin şi apoi se prepară sub forma unor suspensii fin dispersate. Mediile în care se face dispersarea trebuie să se evapore complet, să nu disolve suportul pe care se aşază proba şi să evite aglomerările de particule. Dispersarea particulelor se poate face cu un generator de ultrasunete.

2.3.2. Metode indirecte

Metodele indirecte de cercetare a probelor se mai numesc *metodele replicilor*. Replicile constituie pelicule subţiri dintr-un material special care se aşază pe suprafaţa probei şi primesc relieful probei. În cazul cînd se foloseşte la studiu replica luată direct de pe probă (care dă „negativul" reliefului probei), se numeşte replică cu *o singură treaptă*, iar în cazul cînd de pe această replică se ia o a doua replică (în acest caz forma replicii a doua are acelaşi relief cu proba) replica se numeşte cu *două trepte* [31], aşa cum se vede din figura 31.II.

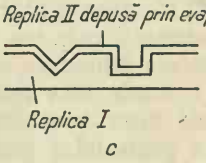


Fig. 31. II

Replicile nu trebuie să prezinte o structură internă, ci să redea relieful probei şi la dimensiunile acestui relief să se poată obţine un contrast bun la microscopul electronic, materialul replicii să nu interacţioneze cu proba etc.

Se folosesc în acest sens replici plastice (colodiu, formvar, polistirol, alcool polivinilic etc.); grosimile acestor replici sînt de 500—1 000 Å; se mai folosesc replici din cuarţ (200—300 Å), de SiO, replici metalice (Au, Al, Cr, Zn, Ge, Ti, Al), din cărbune.

Replicile cu două trepte se folosesc în cazurile cînd replica cu o singură treaptă nu se poate desprinde fără distrugerea probei sau dacă proba are un relief adînc.

Pentru mărirea contrastului imaginii se foloseşte metoda de *umbrire*, adică depunerea în vid a unei pelicule metalice pe probă (sau pe replică) sub un anumit unghi. Se folosesc pentru umbrire metale cum sînt Cr, Au, Pt-Pd etc. Umbrirea este foarte avantajoasă, deoarece permite determinarea înălţimii detaliilor. Detaliile mici nu apar la umbrire. Cu umbriri sub un unghi mic se pot pune în evidenţă şi particule cu înălţimi sub puterea de rezoluţie a microscopului.

2.4. *Studiul structurii şi al defectelor de structură*

Utilizînd metoda replicilor, se poate copia structura superficială de pe probele solide, metalice etc. special pregătite în acest sens. Replicile obţinute supuse studiului în microscopul electronic pun în evidenţă apoi cu o mare putere de rezoluţie, specifică acestei metode, detalii structurale inaccesibile altor metode descrise anterior. În felul acesta, metoda microscopiei electronice acoperă şi cîmpul de preocupări structurale ale celorlalte metode.

Este suficient să arătăm că pe această cale se poate studia foarte bine structura domeniilor de magnetizare a substanţelor feromagnetice, şi îndeosebi forma şi dimensiunea benzilor Bitter-Akulov, la limita dintre domenii, utilizînd o pulbere magnetică incomparabil mai fină decît în cazul microscopului metalografic [32] şi care nu mai putea fi observată. Pe această cale s-a reuşit să se obţină grosimea peretelui dintre domenii (peretele Block)de 4.10^{-7}—10^{-7} m, aşa cum se poate vedea din figura 32.II, unde este redată microfotografia peretelui de 180° pe o probă de cobalt monocristalin, ceea ce este în foarte bun acord cu teoria. Micşorarea granulelor pulberii magnetice şi diluarea soluţiei de la figura *a* la *b* şi de la *b* la *c* este în raport 1 :4.

Prin metoda replicilor se pot pune în evidenţă şi alte detalii structurale ale corpului solid care apar pe suprafaţa şlifurilor pregătite. Se pot studia forma şi dimensiunile diferitelor microgranule şi microcristalite, a celor mai diferiţi compuşi chimici, organici şi anorganici precum şi ale diverselor incluziuni nemetalice şi insolubile care se aglomerează la limita dintre granule în metale şi aliaje, fapt care uşurează identificarea lor.

2.4.1. Microscopia Lorentz

În continuare vom căuta să expunem o altă metodă de studiu a structurii domeniilor de magnetizare, care face uz de devierea fasciculului electronic de către cîmpurile magnetice dispersive de la limita dintre domeniile de magnetizare, cunoscută sub denumirea de microscopie Lorentz [33].

În principiu, fasciculul electronic, care are viteza $\vec{v}$, este deviat de către cîmpul magnetic de inducție $\vec{B}$ conform forței Lorentz:

$$\vec{F} = -e\,[\vec{v}\,\vec{B}]/c. \tag{14.II}$$

Fie un electron care cade normal la suprafața peliculei feromagnetice (pe direcția z), a cărei intensitate de magnetizare $\vec{I}$ are componentele I_x, I_y și I_z (fig. 33.II). Componenta I_y determină o accelerare în direcția x a electronului conform expresiei

$$\dot{p}_x = \frac{4\pi e}{c} v\, I_y, \quad \text{unde} \quad p_x = m\,\dot{x}, \tag{15.II}$$

m fiind masa electronului la viteza v. Deviația fiind mică, se poate considera v constantă și prin integrare rezultă

$$\dot{x} = \frac{4\pi e}{mc} l\, I_y, \tag{16.II}$$

unde l este lungimea drumului parcurs. Unghiul de deviere Φ_x în direcția x este

$$\Phi_x = \frac{\dot{x}}{v} = \frac{4\pi e l}{mcv} I_y = \frac{4\pi e\,\lambda}{c\,h} l\, I_y =$$
$$= \frac{4\pi e l\,(1 - v^2/c^2)^{1/2}}{m_0\, c\, v} I_y \equiv \psi \frac{I_y}{I}, \tag{17.II}$$

unde λ este lungimea de undă asociată și h constanta lui Planck. La o tensiune de accelerare de 100 kV rezultă $\lambda = 0{,}037$ Å, iar pentru un feromagnetic tipic $I \sim 10^3$ gauss; astfel că pentru $l \cong 2\,000$ Å grosimea peliculei, se obține $\Phi \cong 2 \cdot 10^{-4}$ radiani.

În direcția y se vor observa devieri analoge $\Phi_y = -\psi \frac{I_x}{I}$. Cu toate că este mică, deviația este totuși suficientă ca să producă efecte importante atît în imagine, cît și pe microfotogramă.

Fenomenul devierii fasciculului electronic în cîmpul magnetic dispersiv poate fi utilizat pentru evidențierea structurii domeniilor de magnetizare prin cîteva metode, ca metoda defocalizării, metoda deplasării diafragmei de apertură și metoda contrastului de difracție.

Pentru claritate redăm schematic fenomenul defocalizării în figura 34.II, în care se consideră o peliculă subțire cu domenii feromagnetice

de 180° şi în care vectorul intensitate de magnetizare este orientat paralel cu planul peliculei şi cu pereţii dintre domenii, sensul fiind indicat pe figură cu un cerculeţ punctat şi cruce.

În domeniile adiacente, fasciculul electronic este deviat în direcţii opuse, ceea ce determină o insuficienţă de electroni în *A* şi un surplus de electroni în *B*. În felul acesta, pe placa fotografică va apărea peretele dintre domenii iluminat (linie albă), respectiv întunecat (linie neagră), aşa cum este redată structura domeniilor de magnetizare a unei pelicule subţiri de cobalt în figura 35.II. Pe figură se mai vede orientarea diferită a domeniilor de magnetizare într-o granulă vecină, care are direcţia de uşoară magnetizare altfel orientată. Normal la direcţia domeniilor de magnetizare, delimitate prin pereţi de 180° alternativ luminoşi şi întunecoşi, se văd linii întunecate care provin de la defectele de compactitate a probei. Aceasta este o metodă clasică de studiu a domeniilor de magnetizare, elaborată de către Hale, Fuller şi Rubinstein [34]. Lărgimea imaginii peretelui dintre domenii depinde de gradul defocalizării şi de distribuţia intensităţii de magnetizare sau a spinilor în interiorul peretelui [35]. Există două tipuri de pereţi între domenii: pereţi Bloch şi pereţi Néel. În pereţii Bloch vectorul spinului se roteşte în planul peretelui, iar în pereţii Néel rotaţia se realizează într-un plan normal la peretele domeniului, dar paralel cu suprafaţa probei. Pereţii Néel apar preferenţial în probele foarte subţiri. Rotaţia momentelor magnetice în interiorul pereţilor este schematic reprezentată în figura 36.II pentru ambele tipuri de pereţi.

După cît se vede, metoda microscopiei Lorentz este ideală pentru studiul structurii domeniilor de magnetizare, iar rezoluţia este incomparabil mai bună decît în metoda replicilor sau oricare alta descrisă pînă aici. Structura domeniilor prin această metodă a fost studiată în mai multe lucrări [36]—[39]. Una din cele mai importante observaţii făcute pe pelicule obţinute prin evaporare este structura „fibrilară" a magnetizării probei, normală pe direcţia de magnetizare [35]. În figura 37.II este redată microfotografia cu peretele dintre domenii de tipul „sîrmei ghimpate" şi forma „fibrilară" a magnetizării într-o peliculă de fier. În figură, cu cerculeţul *A* este indicat peretele transversal, iar cu cerculeţul *B* linia Bloch. Cu ajutorul acestei metode se poate studia dinamica proceselor elementare de magnetizare sub influenţa cîmpului magnetic.

În oxidul de nichel, care are o structură antiferomagnetică sub 525 K (unde este temperatura Néel), s-a obţinut imaginea pereţilor dintre domeniile antiferomagnetice de magnetizare [40], aşa cum se vede din figura 38.II, pereţii avînd o înclinare de 45°.

Domeniile antiferomagnetice se definesc ca regiuni de orientare antiferomagnetică spontană a momentelor magnetice, analoge domeniilor feromagnetice. Ele au fost introduse teoretic pentru a explica o serie de proprietăţi fizice ale antiferomagneticilor. Schematic ele pot fi reprezentate aşa cum este arătat în figura 39.II. Mult timp structura domeniilor antiferomagnetice n-a avut o demonstraţie directă a existenţei lor.

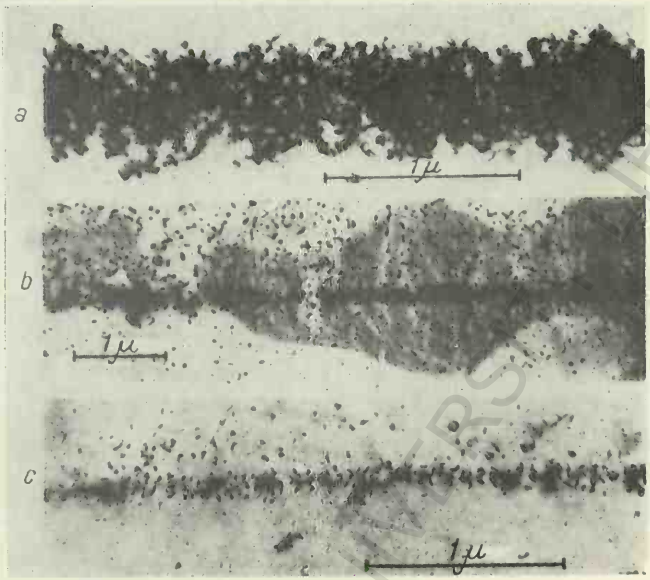


Fig. 32.II

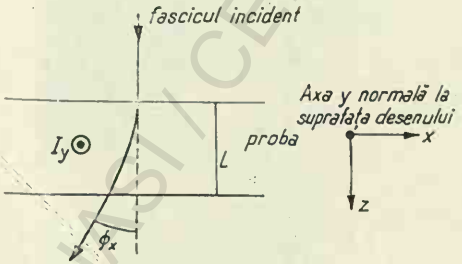


Fig. 33.II

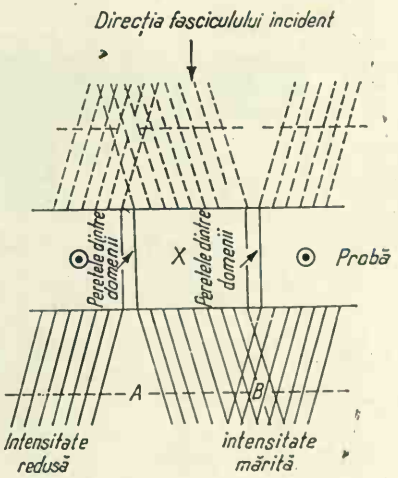


Fig. 34.II

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

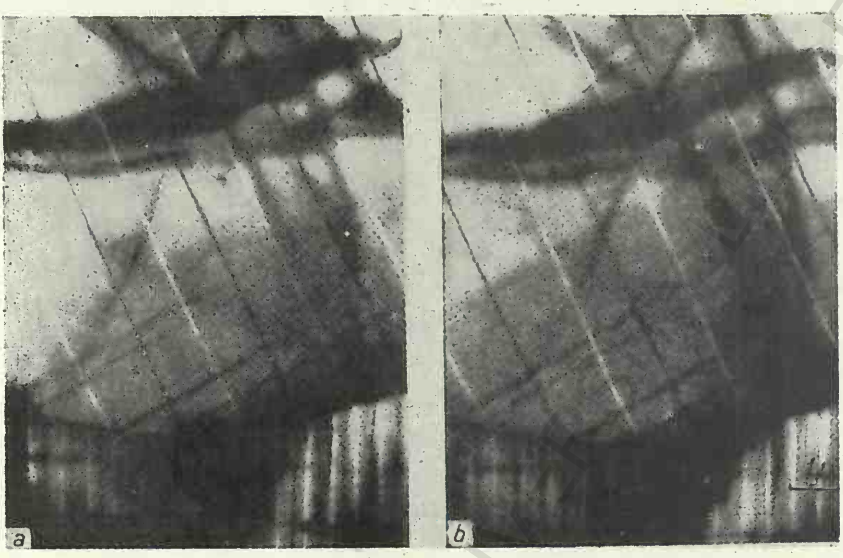


Fig. 35.II

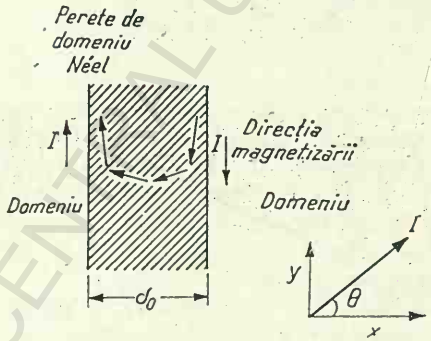


Fig. 36.II

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

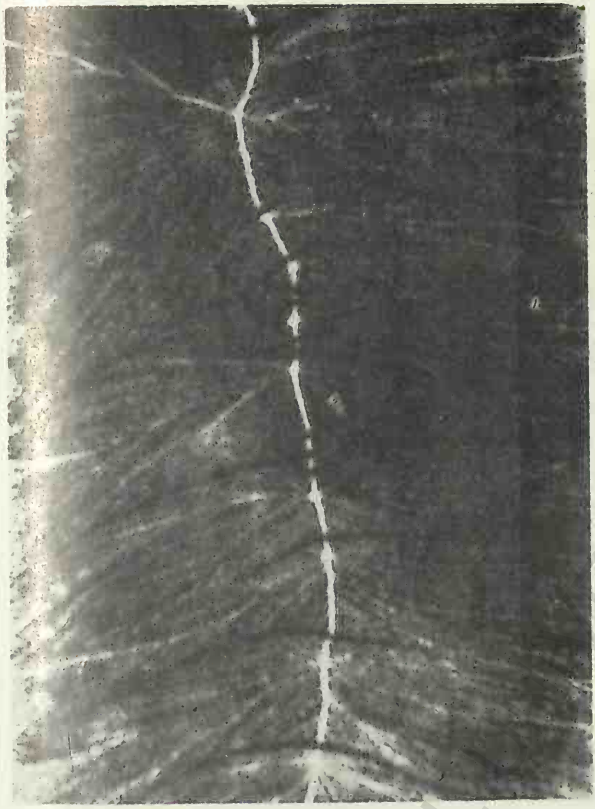
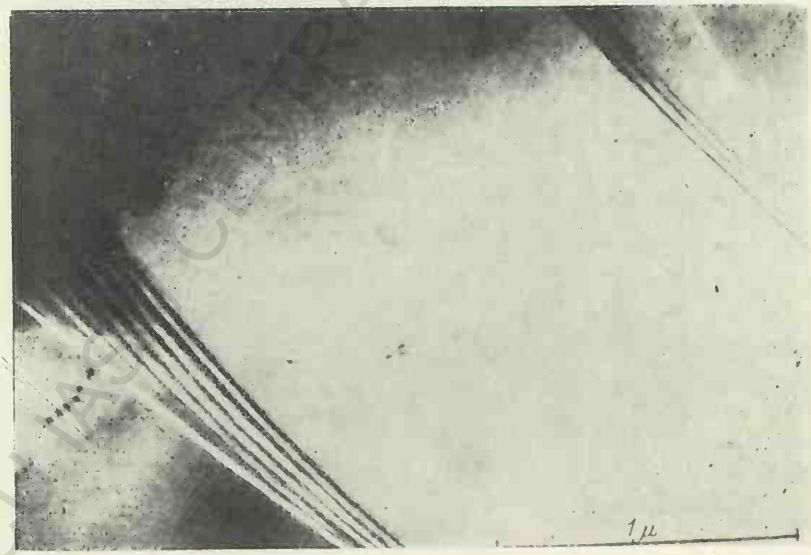


Fig. 37.II

Fig. 39.II

Fig. 38.II



BCIT LIBRARY CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

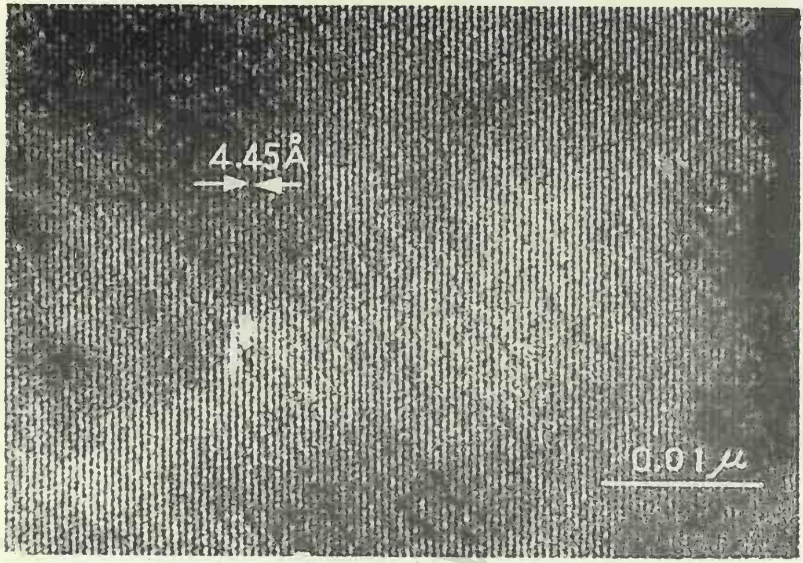


Fig. 40.II

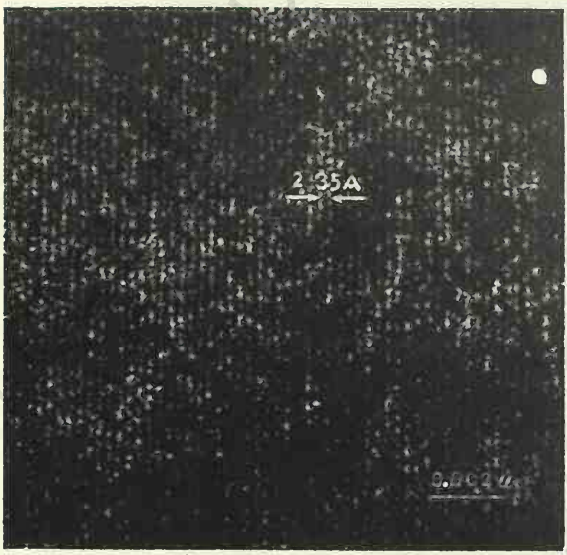


Fig. 41.II

BCU IASI

Subliniem faptul că în același mod se pot pune în evidență și domeniile de electrizare spontană în feroelectrice, așa cum s-a găsit în titanatul de bariu [41] — [43].

2.4.2. Studiul structurilor periodice

Dacă la formarea imaginii în microscopul electronic concurează două fascicule de electroni coerente provenite de la una și aceeași parte a probei (fasciculul direct și fasciculul difractat) și trece prin diafragma de apertură a obiectivului, atunci pot apărea imagini ale structurii periodice. În cea mai simplă formă, aceste imagini pot reflecta direct rețeua cristalină a probei studiate, iar rîndurile (benzile) obținute pe imagine constituie proiecțiile planelor atomice ale cristalului. Aceste imagini au fost obținute pentru prima dată de către Menter [44] în cazul cristalului de ftalocianură de cupru și platină, care posedă o distanță interplanară suficient de mare 10—12 Å, putînd fi astfel rezolvate. În prezent se obțin imagini rezolvate pentru cristale cu distanța interplanară sub această limită chiar în cazul metalelor [45], [46].

Imagini cu rezoluție indirectă a rețelei se pot obține cu ajutorul a două pelicule monocristaline suprapuse, rezultînd așa-numitele figuri de moar [47], [48]. Acest mijloc permite relevarea rețelei cristaline a probei, chiar dacă puterea de rezoluție nu este de aceeași valoare cu distanța interplanară.

Cu ajutorul acestor metode, directă și indirectă, de rezolvare a structurii periodice a probelor monocristaline se pot pune în evidență defectele din rețea și se pot localiza (se poate determina poziția lor).

O imagine foarte clară a rețelei cristaline este redată pentru o peliculă monocristalină de pirofilită în figura 40.II. La o mărire a figurii de 3 300 000 de ori se văd net delimitate, pentru orientarea peliculei în planul (020), benzile care reflectă proiecția planelor atomice distanțate cu 4,45 Å Date analoge se găsesc și în lucrarea [49].

În figura 41.II este redată imaginea rețelei cristaline pentru o peliculă monocristalină de aur, corespunzătoare orientării în planul (111). La o mărire a figurii de 15 000 000 de ori se văd planele atomice care sînt separate între ele cu 2,35 Å. În planul (220), pentru pelicula monocristalină de aur, s-a atins, o putere de rezoluție a microscopului electronic de 1,43 Å [50].

Am amintit că structura periodică a cristalului poate fi pusă în evidență cu ajutorul figurilor de moar. Să vedem într-o schemă de analogie optică simplă cum se formează figurile de moar. Să presupunem că dispunem de două pelicule monocristaline caracterizate prin distanțele interplanare d_1 și d_2, în general diferite. Prin suprapunerea lor una peste alta, așa cum se vede din figura 42.II. *a*, rezultă o structură cu două peri-

oade, din care se obține fenomenul bătăilor cu perioada

$$D = \frac{d_1 d_2}{|d_1 - d_2|}. \tag{18.II}$$

Figura bătăilor, sau figura de moar, arată cu ce perioadă cele două rețele suprapuse amplifică și sting radiația care trece prin ele. D poate fi destul de mare ca să se rezolve în microscopul electronic, chiar dacă d_1 și d_2 sînt sub puterea de rezoluție a microscopului. Figuri de moar se pot obține și în cazul suprapunerii a două rețele de aceeași perioadă d, cu condiția să fie rotite cu un mic unghi una față de alta. Desenul de moar rezultat se vede în figura 42.II. *b*. Perioada figurii de moar este în acest caz

$$D = \frac{d}{2 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad \text{sau} \quad D = \frac{d}{\alpha}. \tag{19.II}$$

Mărirea figurii de moar se determină din relația

$$M = \frac{D}{d}, \quad \text{respectiv} \quad M = \frac{1}{\alpha}. \tag{20.II}$$

Folosind figurile de moar, se pot pune foarte ușor în evidență defectele de rețea, mai cu seamă dislocațiile, așa cum se ilustrează în figura 43.II, prin suprapunerea paralelă a două pelicule monocristaline de paladiu și aur [48]. În partea superioară a figurii se vede cum între planele atomice pătrund pînă la jumătate două plane noi, deformînd prin aceasta rețeaua cristalină. Acest tip de dislocații se poate considera că apare datorită alunecării unei părți din cristal peste restul cristalului cu o perioadă de rețea.

Analogia optică prin care se arată influența unei dislocații prezente într-o rețea asupra figurii de moar este redată în figura 44.II. În figura 44.II. *a* este reprezentată figura de moar în cazul a două rețele paralele, iar în figura 44.II. *b* figura de moar în cazul a două rețele puțin rotite.

Prin acest mijloc se pot studia și alte defecte de rețea, cum sînt defectele de compactizare și dislocațiile parțiale, dislocațiile elicoidale structura domeniilor de antifază în cazul compușilor intermetalici etc. Nu insistăm mai mult asupra acestei probleme, întrucît aici am făcut numai o prezentare calitativă a efectelor de difracție a fasciculului electronic, dezvoltarea cantitativă urmînd în partea a treia.

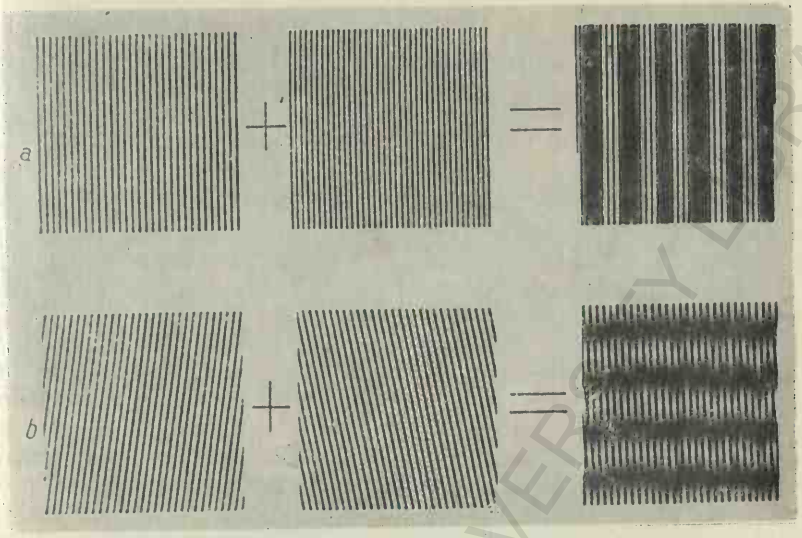


Fig. 42.II

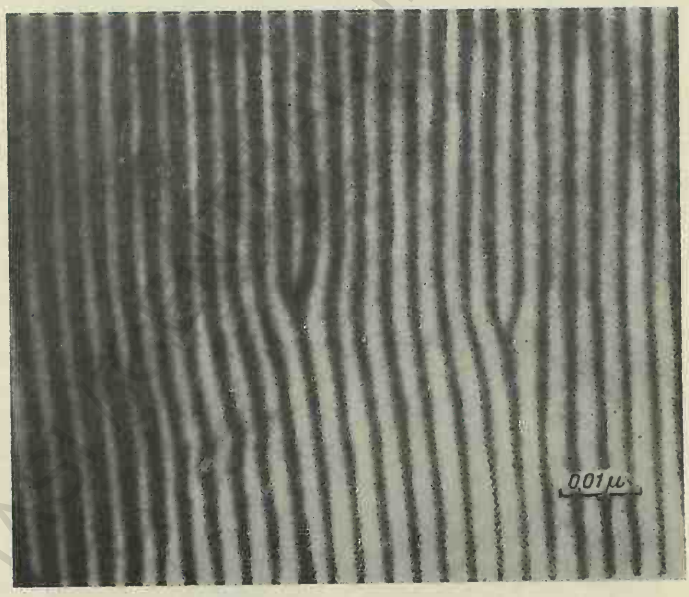


Fig. 43.II

BCU LIBRARY UNIVERSITY LIBRARY

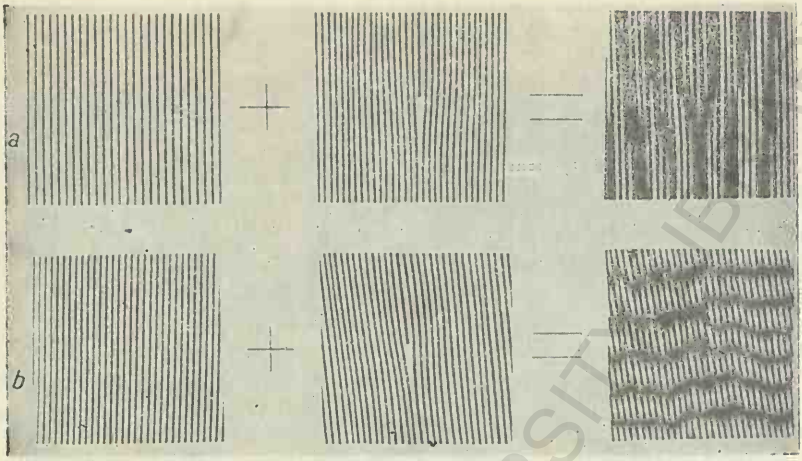


Fig. 44.II

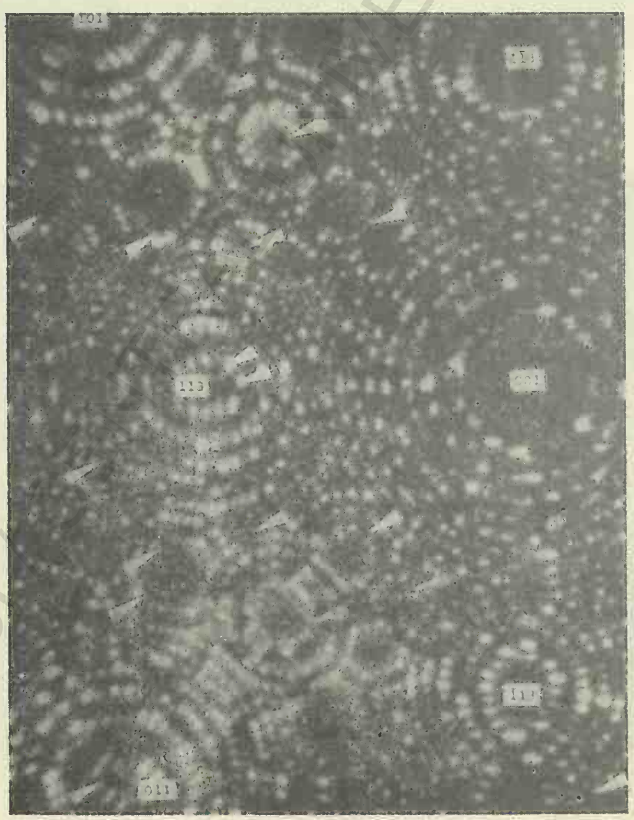


Fig. 45.II

BCU IASI

3. Microscopia autoionică

La baza microscopiei autoionice stă fenomenul de autoionizaţie, care este ionizarea atomului liber în cîmp electric puternic (de ordinul MV/cm) prin efect tunel. Obţinerea unor asemenea cîmpuri a fost posibilă prin inventarea proiectorului autoelectronic de către Müller [51], [52]. Prin perfecţionare continuă s-a ajuns în prezent ca prin intermediul proiectorului ionic (cel mai puternic microscop de emisie) să se poată vedea atomii individuali care formează reţeaua cristalină a vîrfului emiterului metalic, aşa cum este redat în figura 45.II, unde punctele luminoase reprezintă atomii în reţeaua cristalină a unui aliaj de Pt-Co [53]. Din figură se vede cu mare claritate periodicitatea reţelei cristaline.

Cu astfel de posibilităţi, proiectorul ionic reprezintă un dispozitiv de mare perspectivă pentru cercetările fundamentale în domeniul fizicii corpului solid şi de asemenea în domeniul practic al metalurgiei fizice.

În afara microscopiei autoionice, autoionizarea are şi alte aspecte, care determină un mare interes ştiinţific a acestui fenomen, fiindcă în prezent a devenit posibilă dirijarea cîmpurilor electrice, comparabile cu cele ce acţionează între sarcinile electronice la distanţe atomice. În asemenea cîmpuri, toate metalele se pot evapora sub formă de ioni la temperaturi apropiate de zero absolut. Între metale şi gaze se pot petrece reacţii chimice neobişnuite la temperaturi joase. Sînt deosebit de importante aplicaţiile practice ale autoionizării, de exemplu utilizarea lor în spectroscopia de masă, în rachetele ionice etc. [54].

3.1. *Principiul autoionizării*

Energetic, atomul liber poate fi reprezentat printr-o groapă de potenţial în care electronul de valenţă se va găsi la o adîncime egală cu energia de ionizare V_i (fig. 46.II). În cîmp electric, potenţialul în dreptul anodei se va găsi mai jos decît în atom şi în acest caz ionizaţia poate avea loc prin pătrunderea electronului prin bariera de potenţial. În cazul unidimensional, probabilitatea de pătrundere prin barieră va fi scrisă sub forma

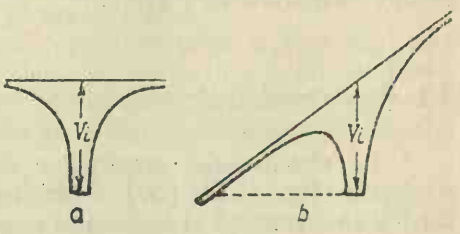


Fig. 46. II

$$P = \exp\left(-\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{8m}{\hbar^2}(V-E)}\,dx\right), \qquad (21.II)$$

unde m este masa electronului, $\hbar$ constanta lui Planck împărțită la 2π, V energia potențială și E energia totală a electronului. Valoarea numerică a probabilității de pătrundere este

$$P = \exp\left(-6{,}83 \cdot 10^{7} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{V - E}\, \mathrm{d}x\right), \qquad (22.II)$$

unde V și E sînt exprimate în eV, iar lărgimea barierei de potențial în cm. Se poate defini un *timp de ionizare* τ, care depinde de potențialul de ionizare V_i și de cîmpul electric F:

$$\tau = 10^{-16} \exp\left(\frac{0{,}68\, V_i^{3/2}}{F}\right), \qquad (23.II)$$

unde F se măsoară în V/Å și V_i în eV. Expresia (23.II) este aproximativă, fiind utilizată pentru compararea intensității relative a cîmpurilor pentru gaze cu diferite energii de ionizare.

Observarea procesului de autoionizare a atomilor liberi a fost efectuată prima dată de Müller [55], folosind proiectorul autoionic umplut cu gaz, cu polaritatea inversă a emiterului, în scopul de a reflecta detaliile lui de suprafață cu ajutorul ionilor desorbiți de cîmp (în locul electronilor). S-a constatat atunci că, dacă se atinge un cîmp la suprafața emiterului (vîrful metalic) de 290 MV/cm, pe ecranul proiectorului apare imaginea ionică spațială. S-a tras concluzia că, la o astfel de intensitate a cîmpului, în spațiul liber din fața emiterului a avut loc ionizarea moleculelor de hidrogen care înaintau spre emiter.

Ionii emiși pot fi de două feluri: ionii care s-au format din atomii adsorbiți, în acest caz fenomenul fiind numit *desorbție în cîmp*, și ionii emiși din atomii care constituie suprafața emiterului, fenomenul fiind numit *evaporare în cîmp*.

3.2. *Proiectorul ionic*

La examinarea condițiilor care determină rezoluția *proiectorului electronic* (fig. 47.II) [56], a rezultat că difracția datorită naturii ondulatorii a electronului și îndeosebi marea valoare a componentei tangențiale a vitezei v_t a electronilor emiși impun o limită ce nu poate fi depășită pentru rezoluție într-un astfel de aparat simplu. Componenta tangențială a vitezei la emiter nu poate fi esențial micșorată prin mijloace exterioare, de exemplu prin răcirea emiterului. Electronii în metal sînt distribuiți după viteze conform statisticii Fermi-Dirac și, cu toate că prin bariera

de potențial pot pătrunde numai electroni cu o componentă mare a vitezei normale la suprafața emiterului, componenta tangențială se păstrează în actul de emisie. În condițiile cele mai favorabile, diametrul cercului de împrăștiere pe imagine corespunde la 10 Å de pe obiect, din care cauză nu există nici o șansă să se vadă rețeaua atomică. Această limitare nu exclude posibilitatea să se vadă atomi separați care ies de pe suprafața emiterului [57].

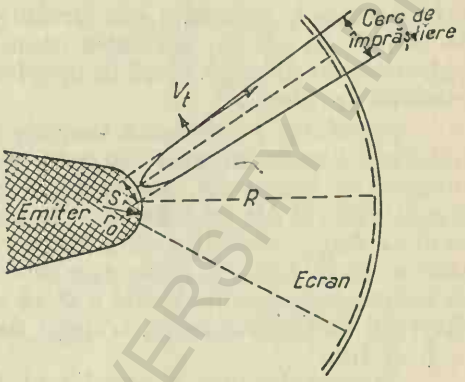


Fig. 47. II

Ideea cercetării mijloacelor de obținere a imaginii cu ajutorul ionilor pozitivi a apărut datorită faptului că unda de Broglie mai scurtă, asociată ionilor, ar ușura dificultățile legate de difracție. Componenta tangențială a vitezei care limitează rezoluția se poate micșora prin răcire, fiindcă particulele se supun statisticii lui Boltzmann. Problema de bază rămînea deci conducerea ionilor, fiindcă ei nu se pot mișca prin rețeaua emiterului, ca și electronii. Ideea desorbirii unui strat de bariu nu părea de perspectivă, fiindcă acesta reprezintă un impuls de curent mult prea mic pentru vizualizarea imaginii. S-a ajuns la concluzia că stratul adsorbit ar putea consta dintr-un gaz care să umple proiectorul. Cîmpul ionizant acționează continuu la emiter și mărește fluxul gazocinetic pe seama atracției moleculelor polarizate. Ionii se mișcă prin gaz la o astfel de presiune, încît drumul liber mijlociu al particulelor are aproximativ aceeași lungime ca și distanța emiter-ecran. În acest scop a fost lămurit procesul de ionizare în cîmp la suprafață și de asemenea necesitatea existenței unei distanțe minime pentru ionizare, la care nivelul stării fundamentale a moleculei ce se ionizează se mai găsește peste nivelul Fermi.

Asigurarea rezoluției complete a rețelei atomice a fost realizată utilizînd heliu ionizat în proiector, răcit la temperaturi foarte joase. Cauza puterii mari de rezoluție constă în dependența de temperatură a coeficientului de acomodare a atomilor de heliu la suprafața emiterului metalic.

3.3. *Puterea de rezoluție a proiectorului ionic*

O teorie completă a puterii de rezoluție a proiectorului ionic nu este încă construită. În mod obișnuit, puterea de rezoluție se definește ca distanța minimă dintre două puncte ale obiectului care se mai pot vedea

distinct pe imagine. Ea se mai poate defini ca raportul dintre diametrul celui mai mic cerc de difracție observat pe ecran și dimensiunile obiectului. În cazul de față, punctele obiectului sînt reprezentate de atomi cu diametrul comparativ cu rezoluția. Rațional se va face distincție între rezoluția dintre doi atomi care se ating unul cu altul și ies la suprafața netedă sau pe treptele rețelei, rezoluție care se numește *punctuală*; rezoluția dintre atomii, elemente ale șirului reticular, care se numește *rezoluția în șir*, și, în sfîrșit, rezoluția atomilor separați, care formează o rețea pătratică sau triunghiulară în interiorul unei rețele plane perfecte, numită *rezoluție în plan*.

Rezoluția δ, obținută teoretic pentru microscopul care proiectează imaginea punctului utilizînd ioni, se calculează ușor luînd dimensiunile imaginii pe ecran Δy_e a obiectului cu diametrul Δy_i la vîrful emiterului și minimul lui Δy_e față de Δy_i. În acest caz, δ este dimensiunea imaginii minime Δy_{min} împărțită cu mărimea $M = R/\beta r_0$, R este distanța ecran-emiter, iar β factorul geometric de comprimare a imaginii, care ține cont de faptul că emiterul nu este o sferă suspendată liber de rază r_0, ci constă dintr-un vîrf sferic pe un trunchi de con. De obicei se găsește că $1{,}5 < \beta < 1{,}8$.

Timpul de zbor al ionului pînă la ecran este

$$t = R\sqrt{\frac{m}{2eV}} \tag{24.II}$$

și pentru puterea de rezoluție se obține

$$\delta = \left[\frac{2r\beta\hbar}{\sqrt{2emV}} + \frac{\pi\beta^2 r^2 (3kT + \alpha F^2)}{8eV}\right]^{1/2}, \tag{25.II}$$

unde energia cinetică datorită componentei tangențiale medii $\langle v_t \rangle$ a vitezei va fi

$$\frac{1}{2} m v_t^2 = \frac{1}{16}\pi^2\left(\frac{3}{2} k\,T + \frac{1}{2}\alpha F^2\right), \tag{26.II}$$

iar V este potențialul accelerator și α polarizabilitatea moleculei.

Ținînd cont că între F și V există relația $F = V/5r$, se obține în final

$$\delta = \left[\frac{0{,}6r\,(3kT + \alpha F^2)}{eF}\right]^{1/2}. \tag{27.II}$$

Această expresie poate suferi diferite modificări la temperaturi joase, unde crește factorul de acomodare.

3.4. *Metodica experimentală în microscopia autoionică*

În prezent se realizează cea mai bună rezoluţie cu ajutorul proiectoarelor care lucrează cu ioni de heliu la o puternică răcire a emiterului. Se foloseşte heliu deoarece acesta are potenţialul de ionizare $V_i = 24{,}47$ eV, în timp ce celelalte gaze care ar putea fi considerate ca impurităţi au o energie de ionizare sub 15 eV şi, prin urmare, ele se vor ioniza la o valoare jumătate a cîmpului şi, în consecinţă, nu se impun condiţii severe de puritate. Ionii de impurităţi, ajunşi pe ecran, dau un fond slab luminos, iar emiterul va deveni, după evaporarea cîtorva straturi atomice, liber de orice impurităţi atîta timp cît se menţine cîmpul electric.

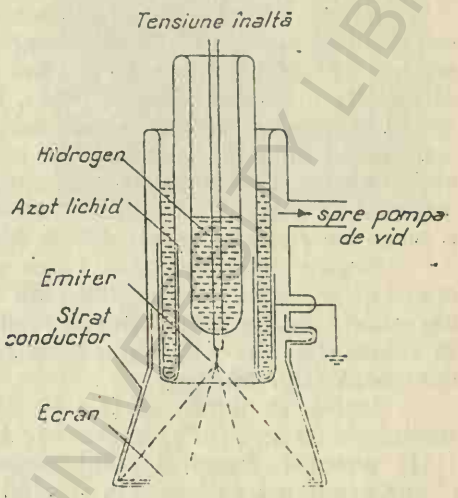


Fig. 48. II

Folosirea în microscopia autoelectronică şi autoionică a tehnicii de înconjurare a întregului proiector cu un lichid de răcire este absolut necesară pentru obţinerea unei imagini clare. Un exemplu simplu a unui astfel de proiector este dat în figura 48.II. Astfel, emiterul este înconjurat de o cămaşă de hidrogen lichid sau de heliu lichid, care se găseşte într-un vas Dewar răcit în exterior cu azot lichid. Incinta proiectorului iniţial este vidată, iar ecranul se găseşte la temperatura camerei.

În particular, dacă $R = 75$ mm şi $r_0 = 2\,000$ Å (40 000 V pentru He), mărirea imaginii este $M = R/\beta r_0 = 250\,000$, adică $\delta = 4{,}5$ Å, care pe ecran corespunde la ceva mai mult de 0,1 mm. Ca substanţă luminescentă se foloseşte acidul fosforic în strat subţire, pentru că Zn S şi CdS—ZnS se distrug repede sub acţiunea bombardamentului ionic.

În aceste condiţii, cea mai bună rezoluţie în plan s-a obţinut la temperatura de 21K pe un emiter de siliciu, unde atomii dispuşi în planul (111) sub forma unei reţele triunghiulare şi depărtaţi unul de altul cu 2,35 Å au putut fi deosebiţi vizual. Nu s-a obţinut însă fotografie. Reţeaua pătrată din atomi de platină în planul (001) separaţi la distanţa 2,77 Å, cu un emiter de rază 200 Å, a putut fi complet rezolvată pe fotografie.

3.5. *Unele aplicaţii ale microscopiei autoionice*

3.5.1. Observarea reţelei atomice în cristalul ideal

În general, reţeaua atomică pentru toate metalele utilizate ca obiecte de studiu în microscopia autoionică este deja cunoscută din analiza roent-

genostructurală. Din această cauză, un studiu al emiterelor cu rețele ideale sau apropiate de o rețea ideală este legat numai de o mai bună înțelegere a mecanismului de formare a imaginii, cu scopul de a-l aplica la interpretarea structurilor complexe al defectelor în rețea și, în plus, pentru a se observa direct regularitatea dispunerii atomilor în rețeaua cristalină.

Avantajul proiectorului ionic față de cel electronic se poate ilustra cu ajutorul figurii 49.II. În imaginea electronică (fig. 49.II.*a*) a unui emiter de wolfram cu raza de 800 Å se observă doar un tablou obișnuit al unei fețe slabe de emisie (011), înconjurată de patru fețe {112}. Nici un alt detaliu nu se poate observa la o rezoluție de 20 Å. În figura 49.II.*b* este dată fotografia aceleiași fețe obținută cu proiectorul ionic (suprafață șlefuită ideal prin evaporare în cîmp), unde se recunosc șirurile atomilor separați în lungul marginilor rețelelor plane și rețeaua bidimensională a atomilor complet rezolvată pe fețele cu indici mari.

Pentru orientare mai clară asupra imaginilor cristalelor se pot construi proiecțiile ortografice (sau stereografice) ale fețelor fundamentale ale unor cristale semisferice, avînd structuri ale rețelei cubice centrate în volum (fig. 50.II.*a*), cubică centrată pe fețe (fig. 50.II.*b*) și hexagonală compactă (fig. 50.II.*c*).

Astfel, în figura 50.II.*a* se dă proiecția ortografică a unui cristal semisferic cu axa [011] în centru. Aici liniile de zonă {110} sînt continue, {111} punctate lungi și {100} punctate scurt. În figura 50.II.*b*, pentru rețeaua centrată pe fețe se ia axa {001} în centru, zonele {110} sînt indicate continuu și {100} punctate scurt. În sfîrșit, în figura 50.II.*c*, pentru rețeaua hexagonală compactă, zonele $\{10\bar{1}0\}$ sînt indicate punctat scurt, $\{2\bar{1}10\}$ cu linii continue și zonele {0001} punctate lung.

Drept exemplu poate servi un cristal ideal de platină cu axa [001] în centru, care are o rețea cubică centrată pe fețe și a cărui microgramă este dată în figura 51.II.

În același mod se pot urmări structurile diferiților compuși, structurile cu domenii de antifază etc. Pentru un monocristal de aliaj ordonat Pt-Co în proporții egale, fotografia microscopică este dată în figura 52.II.*a*, iar o schemă simplă a hărții cristalografice în figura 52.II.*b*. Structura diferitelor suprafețe corespunzătoare planelor cu indici Miller mici este dată în figura 52.II.*c* [58].

3.5.2. Studiul defectelor cristaline

Vacanțele. Aplicația cea mai de perspectivă a proiectorului ionic este la studiul defectelor cristalelor metalice. Toate celelalte metode de studiu cunoscute sînt metode indirecte, fiindcă ele folosesc fenomene secundare sau macroscopice determinate de defecte. Aici intră modificările proprietăților mecanice sau electrochimice, conductibilitatea electrică, difracția razelor X, sau a electronilor în regiunile cristalului, mari în com-

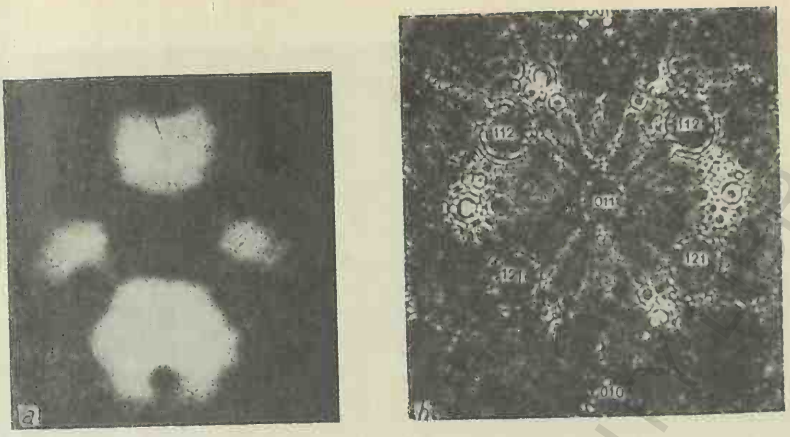


Fig. 49.II

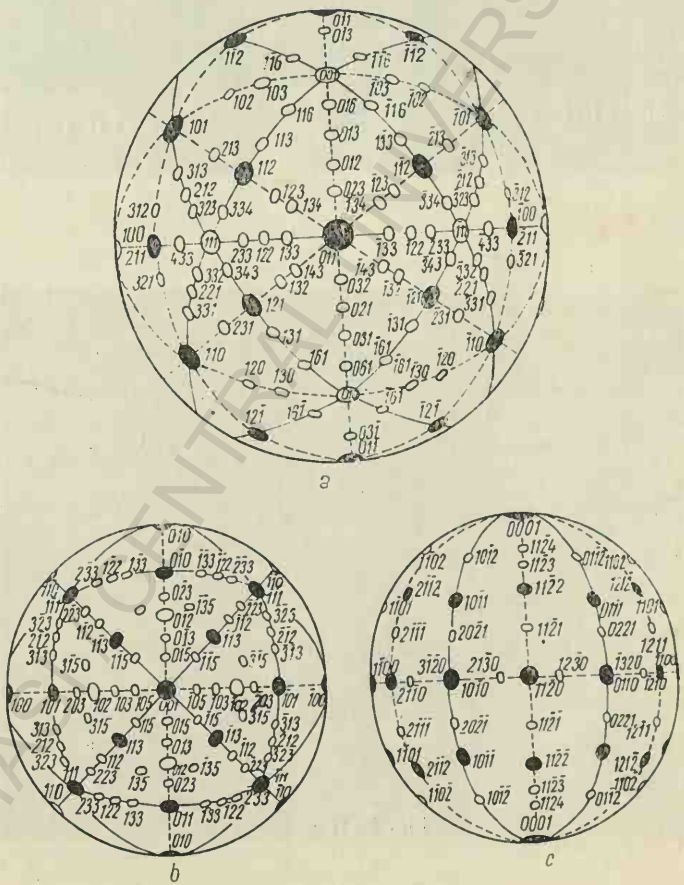


Fig. 50.II

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA

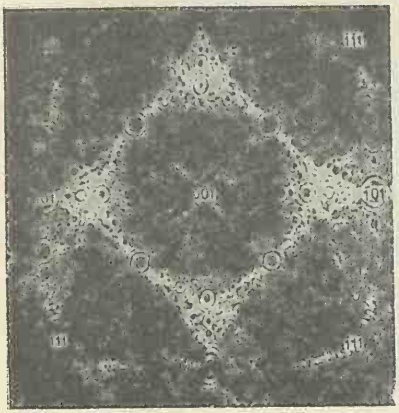


Fig. 51.II

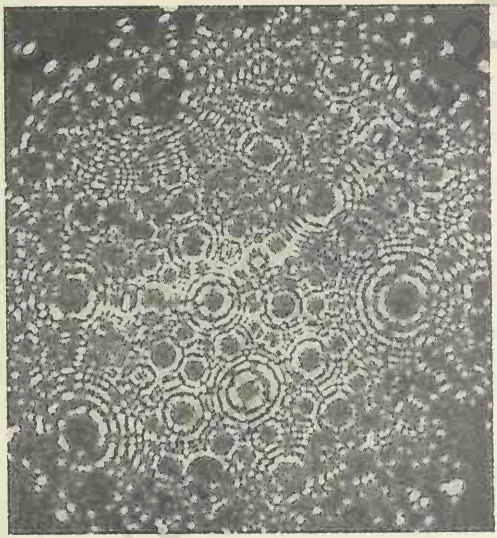
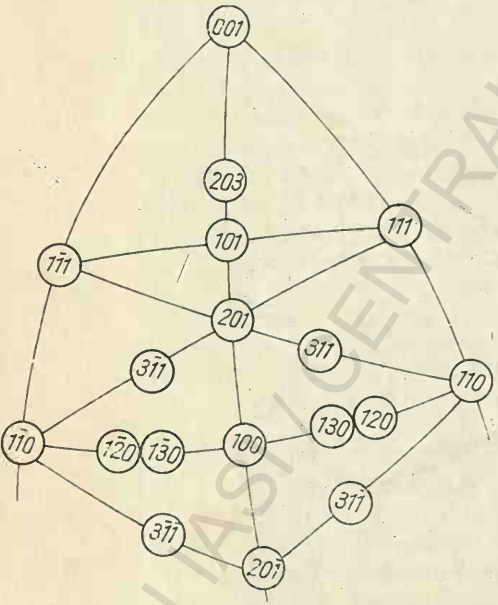


Fig. 52.II a



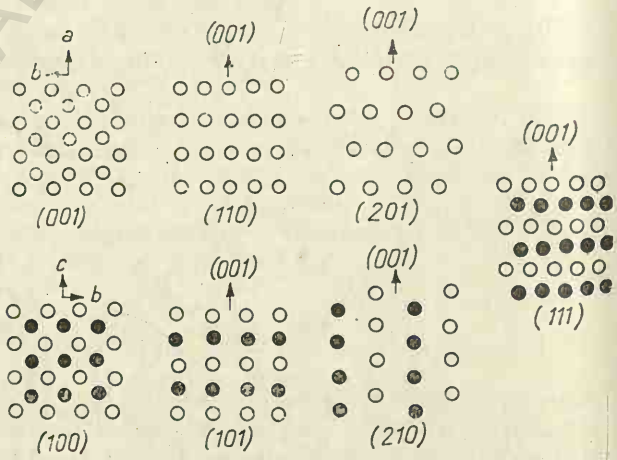


Fig. 52.II b

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

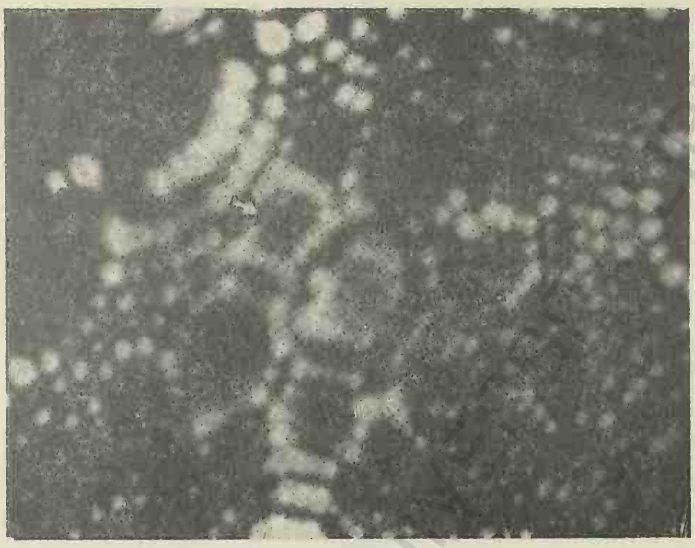


Fig. 53.II

Fig. 54.II

BCU

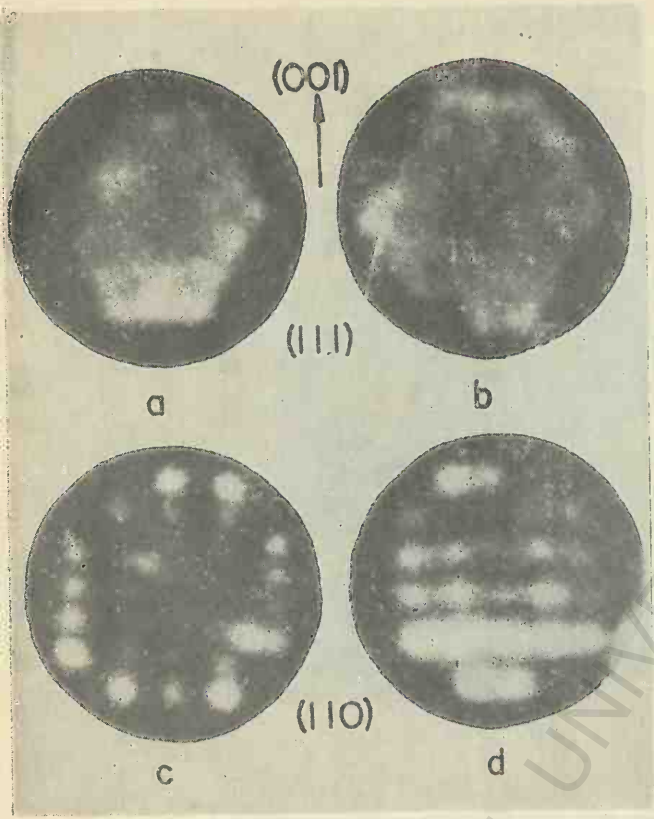


Fig. 55.II

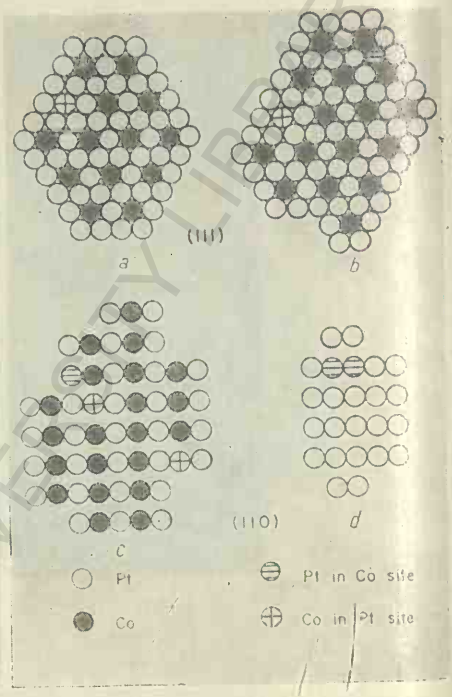


Fig. 56.II

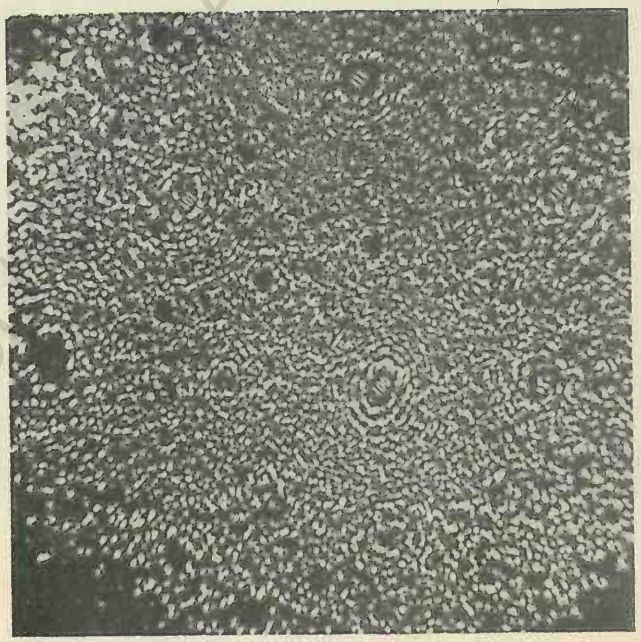


Fig. 57.II

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

paraţie cu dimensiunile atomilor. Cu ajutorul proiectorului ionic este însă posibilă observarea directă a defectelor.

Cel mai simplu defect este un nod neocupat în reţea, adică vacanţa. Cele mai potrivite feţe pentru căutarea vacanţelor sînt (111) în cubul centrat în volum şi (012) în cubul cu feţe centrate. Aceste feţe pot fi rezolvate chiar cînd sînt destul de mari şi conţin mai mult de 100 de atomi. Feţele cu indici mari sînt rezolvate şi mai bine, dar conţin atomi puţini şi probabilitatea de a găsi vacanţe este foarte mică. Micrograma unui cristal de platină cu o vacanţă (indicată cu săgeată) în planul (202) este redată în figura 53.II [59].

Atomi interstiţiali şi substituţionali. Mai pot apărea defecte în reţea printr-un prisos de atomi situaţi în interstiţii. Concentraţia lor este mică, cu toate că energia lor de formare este destul de mare ca urmare a tensiunilor mecanice din jurul lor. Atomii interstiţiali apar de multe ori ca pete mai luminoase decît restul atomilor, datorită tensiunilor suplimentare din reţea şi care măresc intensitatea cîmpurilor locale.

În acelaşi mod se manifestă pe micrograma şi grupurile de atomi dislocaţi, aşa cum se poate vedea din figura 54.II, unde sînt indicaţi cu săgeţi atomii care provoacă defectele la suprafaţa unui cristal de wolfram, mărirea figurii fiind de $41 \cdot 0^6$ ori în proiectorul ionic [59].

Proiectorul ionic pare deosebit de util în privinţa studiului fenomenului de ordonare în aliaje. Faptul că atomii solviţi într-o matriţă diferă ca dimensiuni faţă de atomii matriţei provoacă diferenţe de luminozitate a punctelor în proiectorul ionic. Pentru a ilustra acest fapt, să urmărim imaginile obţinute în proiectorul ionic şi diagrama schematică explicativă în cazul aliajului Pt_3Co [53]. Întrucît diametrul atomului de cobalt este mai mic decît al atomului de platină, locurile în care sînt aşezaţi atomii de cobalt vor apărea pe imagini întunecoase, ca şi cum ar crea nişte pseudovacanţe, ceea ce se poate vedea net pe figura 55.II. În figura 55.II.*a*, este arătată plasarea unui atom de platină în locul unui atom de cobalt, ceea ce determină apariţia pe figură în locul respectiv a unui punct mai luminos. Efectul este invers în figura 55.II.*b*, în care este plasat un atom de cobalt în locul unui atom de platină. Şi mai evident apar atomii de cobalt în figura 55.II. *c*, unde gradul de ordine este mai înalt. Practic apar rînduri întunecate, cu excepţia locurilor unde sînt plasaţi atomi de platină în locul celor de cobalt şi invers (fig.55.II.*d*). În figura 56.II sînt redate schematic dispunerile atomilor corespunzător imaginilor date în figura 55.II.

Bazat pe aceste analize în cazul aliajului parţial ordonat, se poate preciza locul atomilor de cobalt în aliajul diluat de Pt-Co neordonat, aşa cum se arată prin săgeţi pe micrograma din figura 45.II. Locurile indicate prin săgeţi pot corespunde şi vacanţelor din reţea, dar cu cea mai mare probabilitate reprezintă atomii de cobalt.

Procesele de ordine-dezordine din reţea se pot urmări în mod deosebit în cazul metalelor şi al aliajelor, cu ajutorul proiectorului autoionic. În acelaşi sens se pot studia diversele tratamente termomecanice aplicate

probelor, defectele de rețea (ca dislocațiile marginale și elicoidale) etc. În figura 57.II este redată imaginea unui aliaj de platină-cobalt în stare complet dezordonată. Starea rezultă prin încălzirea probei la temperaturi înalte, iar poziția atomilor în dezordine totală, datorită agitației termice la care sînt expuși, se fixează prin călire [58].

În concluzie se poate spune că, prin performanțele sale, microscopia autoionică, specifică sistemelor metalice, este de mare perspectivă și operează cu multă eficiență cînd este vorba de a releva orice imperfecțiuni și deranjamente sau abateri de la ordinea perfectă a rețelei.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Partea a treia

METODE DE DIFRACȚIE ÎN STUDIUL SOLIDULUI

1. Studiul structurii solidului cu ajutorul razelor X

Investigarea structurii corpului solid cu ajutorul metodelor microscopice de studiu a oferit date calitative și cantitative relative la forma exterioară și la dispunerea atomilor în rețea, fiind utilizate instrumente cu o putere de rezoluție chiar de ordinul dimensiunilor atomilor. Cu toate acestea, cele mai perfecționate metode microscopice nu au primit încă o răspîndire atît de mare ca metodele difractometrice, care se utilizează în prezent cu precădere pentru studii cantitative în cele mai diverse laboratoare. Tocmai latura cantitativă a acestor metode este partea esențială și completează în mod strălucit metodele structurale utilizate pînă aici.

În această parte a lucrării vor fi abordate sintetic metodele difractometrice pentru studiul structurii cristaline și structurii magnetice a corpurilor solide cu ordine magnetică.

1.1. *Teoria elementară a difracției razelor X*

La folosirea razelor X în practică este foarte important să se cunoască compoziția lor spectrală și cauzele sub influența cărora aceasta se schimbă. Pentru caracterizarea radiației Roentgen este necesar să se cunoască lungimea de undă și intensitatea acesteia [60].

Pentru studiul spectrului razelor X, prismele de sticlă sau rețelele de difracție sînt inaplicabile din cauza indicelui de refracție egal cu unitatea pentru razele X. De aceea se folosesc rețele de difracție naturale, monocristalele, în care atomii sînt dispuși periodic, iar planele atomice au capacitatea de a reflecta razele X.

Dacă pe cristal cade un fascicul îngust de raze X, cu o lungime de undă determinată λ, sub unghiul θ față de planele atomice, dispuse

paralel cu suprafaţa cristalului, distanţa dintre plane fiind d, atunci este valabilă relaţia lui Wulf şi Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda, \qquad (1.III)$$

unde n este un număr întreg.

În cazul unui fascicul monocromatic va apărea reflexia numai în cazul cînd unghiul de incidenţă satisface ecuaţia lui Bragg. În cazul unui fascicul policromatic se vor reflecta numai acele raze, la un unghi de incidenţă dat, a căror lungime de undă satisface ecuaţia lui Bragg. Prin urmare, cu ajutorul acestei relaţii se poate determina lungimea de undă λ dacă se dispune de un cristal cu distanţa interplanară d_{hkl} cunoscută.

Primele determinări pentru distanţa interplanară d au fost efectuate de Bragg (tatăl şi fiul) pentru ClNa, pe baza unor proprietăţi fizico-chimice şi a unor date ale analizelor roentgenografice. S-a presupus pentru reţeaua cristalină a acestui compus structura cubică cu feţe centrate, rezultînd $d = 2{,}814 \cdot 10^{-10}$ m.

Ţinînd cont că lungimea razelor X se poate măsura mai exact, s-a luat ca unitate convenţională $d = 2{,}81400 \cdot 10^{-10}$ m, cu ajutorul căreia s-au comparat toate lungimile de undă ale razelor X. Mai mult, această mărime a corectat toate lungimile de undă determinate anterior, care se deosebeau de cea reală cu 0,22%.

În 1947 s-a hotărît să se păstreze toate datele anterioare relativ la lungimea de undă şi la dimensiunile celulei elementare a cristalelor, înlocuind angstromul (Å) cu o nouă unitate convenţională, kiloixul (kX), sau *angstromul cristalografic*, păstrînd pentru angstrom definiţia metrică $1\ \text{Å} = 10^{-8}$ cm. În acest caz, 1 kX = 1,00202 Å. Astăzi se specifică în ce unităţi se măsoară lungimea de undă a razelor X.

Experimental spectrul razelor X poate fi determinat cu ajutorul unui aparat reprezentat schematic în figura 1.III. Aici este reprezentat cel mai simplu spectrograf cu cristal rotitor. Razele, ieşind din tubul Roentgen *1* şi trecînd prin diafragme înguste *2*, *3*, cad pe cristalul *4* sub formă de fascicul îngust paralel. În timpul lucrului cu spectrograful, cristalul oscilează încet în jurul axei cu cîteva grade. Razele reflectate cad pe pelicula fotografică 5 în punctul *7* şi produc imaginea sa. Razele care trec prin cristal fără reflexie cad pe peliculă în punctul 6 şi dau o pată centrală.

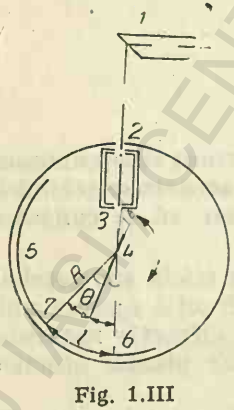


Fig. 1.III

Cunoscînd raza camerei R şi distanţa l de la pata centrală la o linie spectrală, se poate determina unghiul corespunzător:

$$2\theta = l/R. \qquad (2.III)$$

Înlocuind valoarea găsită θ în formula lui Bragg pentru o distanţă interplanară d cunoscută a reţelei cristaline, se poate determina lungimea de undă λ a razelor X folosite.

1.1.1. Spectrul continuu al razelor X

Radiația X care apare în tuburile Roentgen constă dintr-o serie de unde diferite ca lungime, iar caracterul spectrului pentru un anod dat depinde de tensiunea aplicată tubului. Astfel apare radiația de frînare sau spectrul continuu, care înnegrește uniform filmul fotografic pînă la o anumită limită a tensiunii anodice, peste care apare spectrul caracteristic de linii, grupat în serii spectrale.

Dacă se separă un fascicul de raze corespunzătoare unui interval îngust de lungime de undă $\Delta\lambda$ și se măsoară intensitatea ΔI corespunzătoare intervalului $\Delta\lambda$, atunci raportul

$$\frac{\Delta I}{\Delta\lambda} = I_\lambda, \tag{3.III}$$

se numește *densitate spectrală* sau densitatea intensității. Construind un grafic $I_\lambda(\lambda)_{U=\text{const}}$, se obține o familie de curbe pentru diverse tensiuni aplicate tubului Roentgen (fig. 2.III), care corespund spectrului continuu de raze X. De aici se pot trage o serie de concluzii relative la spectrul continuu:

— spectrul continuu are o limită inferioară foarte pronunțată în domeniul lungimilor de undă scurte λ_{min};

— cu creșterea tensiunii din tub, spectrul se deplasează în regiunea lungimilor de undă scurte;

— cu creșterea tensiunii, crește atît densitatea spectrală, cît și densitatea integrală (radiația totală a tubului), exprimată prin aria delimitată de curbă și de axa absciselor.

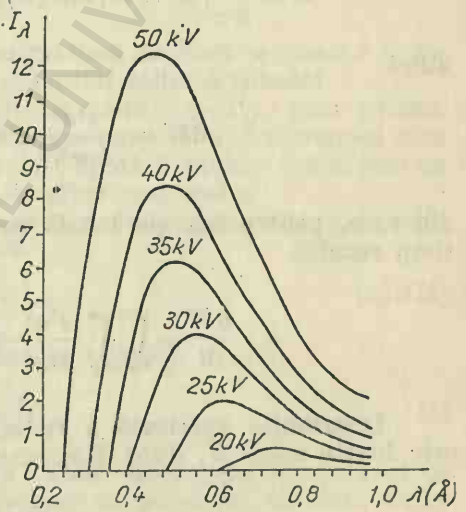


Fig. 2.III

O teorie dată care să explice toate legitățile observate în spectrul continuu încă nu există, de aceea se recurge atît la electrodinamica clasică, cît și la mecanica cuantică. Teoria clasică a emisiei spectrului continuu a fost dată de Kramers (1923) și Ventzel (1924), iar cea cuantică de Sommerfeld.

În cadrul electrodinamicii clasice, se consideră că un electron accelerat radiază energie sub formă de unde electromagnetice transversale ($\vec{E}, \vec{H}$ și $\vec{v}$ reciproc perpendiculare). În felul acesta, dacă electronul de

masă m, accelerat sub o tensiune U, se mişcă în cîmpul electric al reţelei cristaline după o direcţie oarecare, atunci cînd se apropie de nucleul cu sarcina Ze primeşte o acceleraţie $a = -\frac{Ze^2}{mr^2}$. Prin urmare, în procesul de împrăştiere elastică (prin frînare), electronul radiază unde electromagnetice. Cîmpul electric, respectiv magnetic într-un punct dat din spaţiu va fi

$$|\vec{E}| = |\vec{H}| = \frac{\ddot{p}}{rc^2} \cdot \sin\theta = \frac{e\,a}{rc^2} \cdot \sin\theta, \tag{4.III}$$

unde θ este unghiul dintre raza vectoare a punctului de observaţie şi direcţia dipolului de moment $\vec{p} = e\vec{d}$.

Cantitatea de energie radiată prin unitatea de suprafaţă în unitatea timp este numeric egală cu vectorul Poynting-Umov, care, în baza relaţiei (4.III), se scrie

$$S = \frac{c}{4\pi} |\vec{E}| \cdot |\vec{H}| \sin(\vec{E}, \vec{H}) = \frac{c}{4\pi} E^2 = \frac{e^2 a^2}{4\pi c^3 r^2} \sin^2\theta, \tag{5.III}$$

adică

$$dW = \frac{e^2a^2}{4\pi c^3 r^2} \sin^2\theta \cdot r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi, \tag{6.III}$$

din care, pentru energia totală emisă în toate direcţiile în unitatea de timp rezultă

$$\frac{dW}{dt} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{e^2a^2}{4\pi c^3} \sin^3\theta \, d\theta \, d\varphi = \frac{2\,e^2a^2}{3c^3}. \tag{7.III}$$

Distribuţia spectrală a radiaţiei emise, dacă numărul ciocnirilor este foarte mare N, după Kramers, este continuă:

$$W_\nu \, d\nu = \frac{32\pi^2 N}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{Z^2 e^6}{m^2 c^3 v^2} \cdot d\nu. \tag{8.III}$$

În realitate, spectrul are o limită spre domeniul frecvenţelor înalte (sau al lungimilor de undă scurte), aşa cum se vede din figura 2.III, care nu poate fi explicată prin teoria clasică.

În cadrul teoriei cuantice a lui Sommerfeld, frecvenţa radiaţiei spectrului continuu este cauzată de variaţia vitezei electronului în urma

interacțiunii cu cîmpul electric al ionului din nodul rețelei cristaline și se determină prin relația

$$h\nu = \frac{m}{2}(v_1^2 - v_2^2). \tag{9.III}$$

Dacă $v_2 = 0$, atunci $\nu = \nu_{max}$, adică se obține chiar limita spectrului continuu. Cu alte cuvinte, dacă electronul cu sarcina e parcurge spațiul dintre catod și anod, avînd diferența de potențial U, atunci energia sa în momentul frînării pe anod va fi eU. Dacă la frînare întreaga energie cinetică a electronului trece în energie a undelor X, adică ia naștere o cuantă cu energia $h\nu$,

$$eU = h\nu = h\frac{c}{\lambda_{min}}, \tag{10.III}$$

unde h este constanta lui Plank, ν frecvența și c viteza luminii, atunci se obține pentru λ_{min} valoarea

$$\lambda_{min} = \frac{4{,}135 \cdot 10^{-9}}{U} m. \tag{11.III}$$

Din această ecuație rezultă că lungimea minimă de undă a razelor X de frînare depinde numai de diferența de potențial aplicată tubului.

Existența în spectru a lungimilor de undă $\lambda > \lambda_{min}$ prin prisma acestei teorii se explică prin faptul că energia cinetică a electronului care parcurge tubul poate fi parțială, ca rezultat apărînd cuante luminoase cu energie mai mică, respectiv unde cu lungime mai mare.

Lungimea de undă λ_{max}, avînd cea mai mare densitate spectrală, este legată de λ_{min} prin relația empirică

$$\lambda_{max} \cong 1{,}5\ \lambda_{min}. \tag{12.III}$$

Calculul intensității integrale duce la expresia

$$I = \alpha i Z U^2, \tag{13.III}$$

unde i este intensitatea curentului în tubul Roentgen, Z numărul de ordine al materialului anodului, U diferența de potențial aplicată capetelor tubului, α un coeficient de proporționalitate.

Această concluzie are o importanță practică pentru alegerea materialului anodului pentru tuburi Roentgen. Pentru tuburile în care se obține un spectru continuu, anozii se realizează din wolfram ($Z = 74$) sau din alt material cu numărul de ordine ridicat.

O concluzie generală ce se poate desprinde de aici este faptul că pentru spectrul continuu compoziția spectrală se modifică numai cu tensiunea aplicată tubului și nu depinde de anod, acesta influențînd numai asupra intensității spectrului.

1.1.2. Spectrul caracteristic al razelor X

În unele condiţii de excitare a razelor X, caracterul spectrului se poate modifica radical. Prin revenirea atomului din starea excitată cu energia W_m în starea W_n normală, apare spectrul de linii. În figura 3.III sînt reprezentate trei curbe ale spectrului obţinut în tubul Roentgen cu anod de rodiu la diferite tensiuni. De aici se poate observa că la tensiuni mai mici de 23,2 kV se obţine numai un spectru continuu. La tensiuni mai mari (31,8 kV), pe fondul spectrului continuu apar cîteva maxime foarte pronunţate. O ridicare în continuare a tensiunii, care provoacă o creştere a spectrului continuu şi o deplasare a sa spre lungimi de undă mai mici, nu modifică poziţia maximelor, dar le măreşte intensitatea.

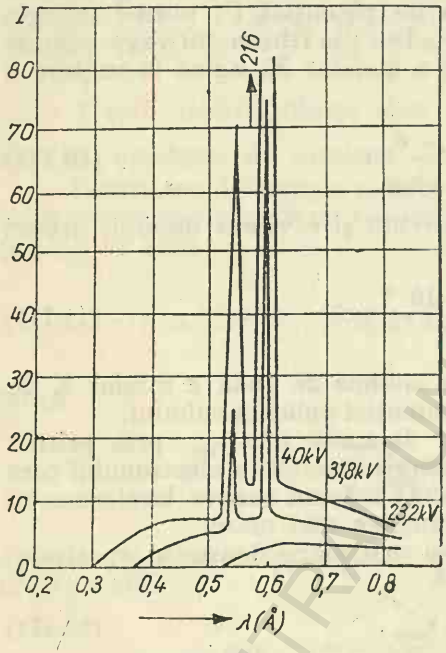


Fig. 3.III

Undele, care corespund ca lungime maximelor intense depind de materialul anodului şi constituie *spectrul caracteristic* al razelor Roentgen.

Tranziţia atomului între stările $W_m \to W_n$ este însoţită de emisia unui foton, avînd energia

$$h\nu = -(W_n - W_m). \quad (14.III)$$

În felul acesta, electronii emişi de către un filament incandescent în tubul Roentgen sînt accelerați de diferenţa de potenţial dintre anod şi catod pînă la energii de ordinul sutelor de mii de eV. La această energie, pătrunzînd în masa anodului, electronul poate fi frînat de cîmpul electric din reţeaua cristalină, dînd radiaţia de frînare, sau poate ciocni un electron al atomilor anodului, îndepărtîndu-l de pe orbită şi determinînd ionizarea. La revenirea în starea normală se emite un foton X, corespunzător radiaţiei caracteristice.

Din studiul spectrelor caracteristice se pot desprinde o serie de regularităţi.

Spectrele caracteristice de raze X constau din cîteva linii, grupuri sau serii, care se deosebesc între ele prin lungimea de undă. Pentru elementele grele s-au găsit cinci astfel de serii, care se notează K, L, M, N, O.

Seria K este formată din undele cu cea mai mică lungime de undă; seria L din undele cu lungimea mai mare etc. În figura 4.III sînt reprezentate trei serii ale spectrului caracteristic al wolframului.

Spectrele caracteristice ale diferitelor elemente sînt analoge în privința numărului de linii și dispoziției reciproce; ele se deosebesc numai prin lungimea de undă. Astfel, dacă se reprezintă dependența $1/\lambda = k$ în funcție de numărul atomic, atunci se obține o dependență simplă liniară

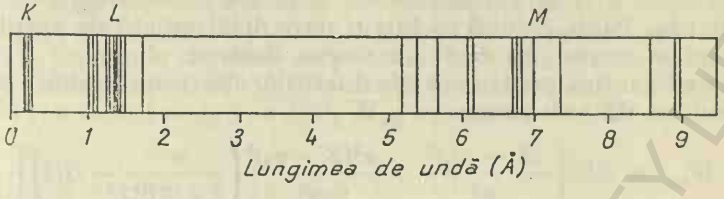


Fig. 4.III

a spectrului caracteristic al razelor X de poziția elementului în sistemul periodic.

Apariția spectrului caracteristic s-a explicat inițial pe baza teoriei cuantice a lui Bohr, așa cum este ilustrat în figura 5.III.

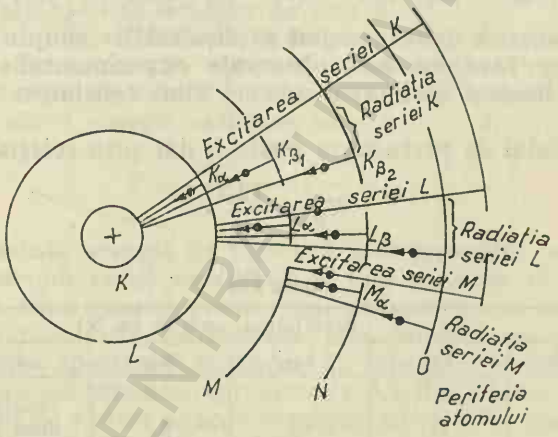


Fig. 5.III

Tranzițiile electronice pot avea loc între orbitele K, L, M, N, O, iar dacă avem de-a face cu mai mulți atomi excitați, atunci se pot produce concomitent salturi, la unii atomi de pe orbita L pe K, la alții de pe M pe K etc. În acest fel, simultan pot apărea o serie de unde cu lungimi diferite (serie spectrală): tranziția $L \to K$, λ_α; $M \to K$, λ_{β_1}: $N \to K$, λ_{β_2} etc. Dacă salturile electronilor sfîrșesc pe orbita K, atunci ia naștere seria K; dacă sfîrșesc pe orbita L, atunci seria L etc. Acest mod de prezentare este mai intuitiv și mai sugestiv, nefiind însă complet.

O sistematizare mai completă a spectrelor de raze X se poate da pe baza mecanicii ondulatorii. Astfel, stările energetice ale electronului

în atom, conform mecanicii ondulatorii, sînt descrise de patru numere cuantice: n, l, m, m_s, unde n este numărul cuantic principal, l numărul cuantic azimutal, m numărul cuantic magnetic orbital şi m_s numărul cuantic magnetic de spin. Numărul n poate lua valorile $n = 1, 2, 3, \ldots$; $l = 0, 1, \ldots, n-1$, m variază de la $-l$ la $+l$ şi $m_s = \pm 1/2$. Conform principiului lui Pauli, rezultă că într-o stare determinată de patru numere cuantice nu se poate găsi decît un singur electron.

Expresia matematică pentru energia diferiţilor electroni, conform mecanicii ondulatorii, se dă sub forma

$$W_{nlj} = Rhc\left[\frac{(Z-\sigma_1)^2}{n^2} + \frac{\alpha^2(Z-\sigma_2)^4}{n^4}\left(\frac{n}{j+1/2} - 3/4\right)\right], \quad (15.III)$$

unde R, h, c şi α sînt constante, σ_1 şi σ_2 constantele de ecranare, sau corecţii care ţin cont de influenţa cîmpului creat de electronii interiori; $j = l \pm 1/2$ este numărul cuantic intern.

Pe baza considerentelor de mai sus se poate da o expresie simplă pentru energiile diferitelor nivele sub forma

$$W(n_1) : W(n_2) : \ldots : W(n_i) = 1 : 1/4 : \ldots : 1/n_i^2 . \quad (16.III)$$

În urma acestor ipoteze se pot explica relativ simplu toate regularităţile spectrelor care au fost observate experimental:

— liniile fiecărei serii apar atunci cînd tensiunea în tub devine critică;

— potenţialul de perturbare poate fi dat prin relaţia

$$U_{cr} = \frac{12{,}4}{\lambda_{\beta_1}}, \quad (17.III)$$

Tabela 1.III

Nr. at. Z	Nivel iniţial, seria K (în X)					
	Nivel final	L_{II}	L_{III}	M_{III}	λ	U_{cr}
	Element	α_2	α_1	β_1	capătul liniei de absorbţie	potenţialul de excitaţie
13	Al	8324,6	83222	7962,0	7935,2	1,55
22	Ti	2746,5	27429	25087	2491,2	4,95
23	V	2502,2	24984	22797	2263,0	5,45
24	Cr	2288,9	2285,0	2080,6	2065,9	5,98
25	Mn	2101,4	2097,5	19063	1892,5	5,64
26	Fe	1936,0	1932,1	1753,0	1753,9	7,10
27	Co	1789,0	1785,3	1617,5	1604,9	7,71
28	Ni	1658,3	1654,5	1497,1	1485,0	8,29
29	Cu	1541,2	1537,4	1389,4	1377,6	8,86
42	Mo	712,11	707,83	630,98	618,48	20
47	Ag	562,64	558,23	496,01	484,84	—
74	W	213,37	208,56	183,99	178,22	69,3

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde λ_{β_2} este cea mai scurtă lungime de undă a seriei considerate (aici, de exemplu, K);

— seria K este formată din undele cele mai scurte ca lungime;

— spectrul razelor X caracteristice constă din mai multe serii;

— spectrele caracteristice ale diferitelor elemente se deosebesc între ele prin lungimea de undă. Astfel, în tabela 1.III se dau pentru o serie de elemente lungimile de undă cele mai intense în radiația caracteristică a seriei K. În această tabelă, L_{II} înseamnă nivelul ($n = 2$, $l = 1$, $j = 1/2$), L_{III} nivelul ($n = 2$, $l = 1$, $j = 3/2$), M_{III} nivelul ($n = 3$, $l = 1$, $j = 3/2$).

1.1.3. Spectre secundare de raze X

O dată cu emisia spectrului continuu sau a celui caracteristic de raze X, se poate produce excitarea *fotoelectronilor*. Atomii, revenind în stare normală după ce în prealabil au eliberat fotoelectronii în urma interacțiunii cu radiația X de frînare sau caracteristică emisă (radiația primară), mai emit un spectru caracteristic Roentgen, de intensitate mult mai redusă față de cel primar, care formează așa-numita *radiație de fluorescență*, sau *spectrul secundar* de raze X.

Spectrul secundar al radiației X nu este însoțit de spectrul continuu, fiind format deci numai din spectrul caracteristic. Prin urmare, sub acțiunea unui fascicul de raze X primare, dintr-un material vor fi smulși fotoelectroni a căror energie satisface relația

$$T = \frac{mv^2}{2} = h\nu - W_{leg}, \qquad (18.III)$$

unde W_{leg} reprezintă energia de legătură a electronului pe nivelul dat. Printre fotoelectronii emiși s-au găsit și unii care nu satisfac expresia (18.III), aceștia fiind numiți *fotoelectroni secundari*, sau *electroni Auger*.

Totuși probabilitatea de ionizare prin fotoefect este relativ mică și deci intensitatea spectrului secundar de raze X este mult mai redusă față de cea a radiației primare (aproximativ 0,1 din intensitatea acesteia). Însă, din punctul de vedere al spectroscopiei de raze X, spectrele de fluorescență au o importanță remarcabilă.

1.1.4. Absorbția și difuzia razelor X

În studiul metalelor cu razele X mai apar o serie de fenomene importante în urma interacțiunii cu radiația. Astfel, prin trecerea unui fascicul de raze X prin substanță, intensitatea fasciculului de-a lungul direcției incidente scade în contul absorbției fasciculului și a difuziei.

Dacă un fascicul de raze I_0 trece printr-un corp de grosime G, acesta își va micșora intensitatea conform legii

$$I_G = I_0 e^{-\mu G}, \qquad (19.III)$$

unde μ este coeficientul de atenuare (sau coeficientul absorbţiei totale). Acest coeficient poate fi privit ca suma a doi coeficienţi: coeficientul liniar de absorbţie τ şi coeficientul liniar de difuzie D: $\mu = \tau + D$. Dacă atenuarea se raportează la un gram de substanţă, se introduce coeficientul masic de atenuare

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} = \frac{\tau}{\rho} + \frac{D}{\rho}, \qquad (20.III)$$

unde $D/\rho \cong 0{,}2$, prin urmare schimbarea coeficientului de atenuare în principal se determină cu coeficientul de absorbţie. Dependenţa coeficientului masic de atenuare pentru platină de lungimea de undă are alura din figura 6.III.

1.1.4.1. *Difuzia razelor X de către electroni.* Undele electromagnetice (în cazul nostru razele X), căzînd pe un electron, îl pun în mişcare oscilatorie. Frecvenţa oscilaţiilor forţate este egală cu frecvenţa cîmpului electric. Electronul oscilant emite singur în toate direcţiile unde electromagnetice cu aceeaşi lungime de undă. Această radiaţie coerentă joacă

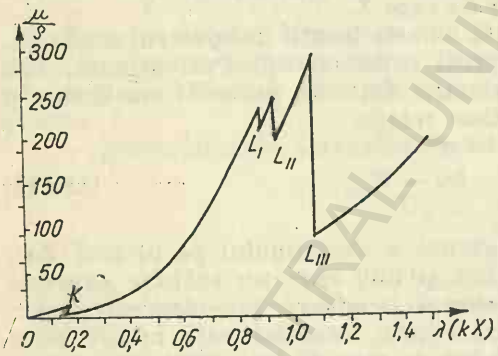


Fig. 6.III

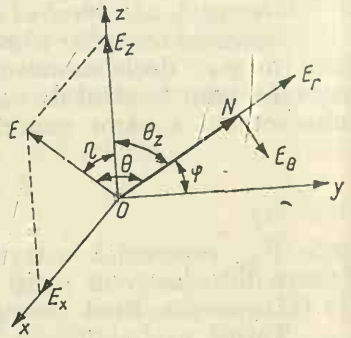


Fig. 7.III

cel mai important rol în studiul structurii, fiindcă ea participă la formarea figurii de interferenţă. Alături de difuzia coerentă apare şi difuzia necoerentă, cu schimbarea lungimii de undă a razelor X.

Teoria difuziei coerente aparţine lui J. J. Thomson şi este o teorie ondulatorie, iar teoria difuziei necoerente a razelor X aparţine lui A. Compton şi se bazează pe reprezentarea corpusculară a radiaţiei. Se presupune că electronii-ţintă ai materialului dat au o distribuţie haotică în spaţiu, fiind liberi şi deci între diferenţele de fază ale oscilaţiilor diferiţilor electroni nu există nici o relaţie.

Fie unda incidentă nepolarizată care se propagă pe direcţia axei Oy (fig. 7.III), astfel că, sub acţiunea forţei electrostatice $e\vec{E}$, electronul aflat în O va fi accelerat în planul perpendicular pe direcţia de propagare

(Oy), accelerația fiind

$$\vec{a} = \frac{e}{m}\vec{E}. \tag{21.III}$$

În conformitate cu (4.III), în punctul $N(r, \varphi)$, situat la o distanță suficient de mare, în planul uOz, va fi creat un cîmp de intensitate

$$\vec{E}_N = \frac{e\vec{a}}{rc^2}\sin\theta = \frac{e^2}{rmc^2}\vec{E}\sin\theta. \tag{22.III}$$

Prin neglijarea efectelor relativiste și a celor de absorbție, radiația incidentă fiind nepolarizată, $\vec{E}$ poate avea orice orientare în planul xOz și deci se poate scrie

$$E_x = E\sin\eta\,; \quad E_z = E\cos\eta\,; \quad E^2 = E_x^2 + E_z^2\,, \tag{23.III}$$

de unde

$$E_x^2 = E_z^2 = \frac{1}{2}E^2, \tag{24.III}$$

fiindcă

$$\langle \sin^2\eta\rangle = \langle \cos^2\eta\rangle = \frac{1}{2}\cdot \tag{25.III}$$

Întrucît intensitatea I a radiației X este proporțională cu pătratul vectorului cîmpului electric, intensitatea fasciculului inițial în punctul O va fi

$$I_x = I_z = \frac{1}{2}I_0. \tag{26.III}$$

În același mod se poate descompune vectorul cîmp electric și în punctul $N(r, \varphi)$ într-o componentă radială și una unghiulară:

$$E_{N(r)} = \frac{e^2}{rmc^2}E_r \quad \text{și} \quad E_{N(\varphi)} = \frac{e^2}{rmc^2}E_\varphi\sin\theta_z, \tag{27.III}$$

de unde

$$E_N^2 = \frac{e^4}{r^2m^2c^4}[E_r^2 + E_\varphi^2\sin^2\theta_z] = \frac{e^4}{m^2r^2c^4}\cdot\frac{E^2}{2}(1 + \sin^2\theta_z). \tag{28.III}$$

Dacă se notează intensitatea undei incidente $I = \frac{c}{8\pi}E^2$ și a celei difuzate de către un electron liber $I_e = \frac{c}{8\pi}\cdot E_N^2$, se obține

$$I_e = I\frac{e^4}{m^2r^2c^4}\cdot\frac{1 + \cos^2\varphi}{2}, \tag{29.III}$$

BCU IAȘI CETATEA UNIVERSITARĂ LIBRARY

fiindcă $\varphi = \frac{\pi}{2} - \theta_z$ este unghiul dintre direcţia razei X incidente şi celei difuzate.

Înconjurînd cu o sferă de rază r centrul difuzant, se poate calcula intensitatea totală a radiaţiei difuzate, evaluînd energia care străbate suprafaţa sferei:

$$\mathcal{J}_e = \int I_e \, ds = I \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \int_0^{\pi} \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} 2\pi r^2 \sin \varphi \, d\varphi =$$

$$= \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot I. \qquad (30.III)$$

Variaţia relativă a intensităţii radiaţiei difuzate, care este chiar coeficientul liniar de difuzie D, se obţine din (30.III), în care, înlocuind constantele prin valorile lor, se obţine

$$D = \frac{\mathcal{J}_e}{I} = \frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{m^2 c^4} = 6{,}57 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2. \qquad (31.III)$$

Conform ipotezei făcute la început, între fazele undelor difuzate nu există nici o relaţie; în cazul a N electroni liberi, intensitatea difuzată este

$$I_N = I_e N = NI \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \qquad (32.III)$$

şi deci

$$D_m = \frac{D}{\rho} = \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{N}{\rho}, \qquad (33.III)$$

care este coeficientul liniar masic de difuzie.

Pentru a se putea examina cazul general al difuziei pe mai mulţi electroni între care există relaţii de fază (atomi, molecule), este utilă prezentarea difuziei pe doi electroni, care apoi se generalizează uşor.

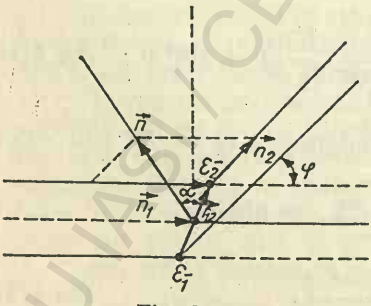


Fig. 8.III

Fie $\varepsilon_{\bar{1}}$ şi $\varepsilon_{\bar{2}}$ cei doi electroni situaţi unul de altul la distanţa r_{12}, care însă este mult mai mare faţă de r, distanţa pînă la punctul de observaţie $M(r, \varphi)$, în care acţionează pe direcţia Ox unda incidentă $E = E_0 \cos(\omega t + \delta)$, aşa cum este redat în figura 8.III, unde prin $\vec{n}_1$, $\vec{n}_2$ şi $\vec{n}$ s-au notat versorii direcţiilor radiaţiei incidente difuzate şi ai bisectoarei exterioare a unghiului φ.

BCU MS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă δ_1 și δ_2 sînt diferențele de fază a undelor difuzate de cei doi electroni, atunci cîmpurile undelor difuzate în punctul $M(r, \varphi)$ vor fi

$$E_{\varepsilon_1} = \frac{e^2}{rmc^2} E_0 \cos\left[\omega\left(t - \frac{r}{c}\right) + \delta_1\right] \cos\varphi,$$

$$E_{\varepsilon_2} = \frac{e^2}{rmc^2} E_0 \cos\left[\omega\left(t - \frac{r}{c}\right) + \delta_2\right] \cos\varphi. \qquad (34.III)$$

Calculînd diferența de fază $\delta_1 - \delta_2 = \delta_{12}$, se poate obține ușor intensitatea rezultantă în punctul M, luînd pătratul cîmpului rezultant $\vec{E}_M = \vec{E}_{\varepsilon_1} + \vec{E}_{\varepsilon_2}$ pe baza relațiilor (22.III) și (29.III). După operații de calcul algebric simple se ajunge la intensitatea radiației difuzate de perechea de electroni

$$I_{\varepsilon_1\varepsilon_2} = 2I_e(1 + \cos\delta_{12}). \qquad (35.III)$$

Din figura 8.III se poate calcula ușor diferența de drum dintre undele difuzate

$$d_{12} = (\vec{r}_{12}\vec{n}_2) - (\vec{r}_{12}\vec{n}_1) = (\vec{r}_{12}(\vec{n}_2 - \vec{n}_1)) = (\vec{r}_{12}\vec{n}), \qquad (36.III)$$

iar diferența de fază va fi deci

$$\delta_{12} = \frac{2\pi}{\lambda} d_{12} = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{r}_{12}\vec{n}). \qquad (37.III)$$

Cum însă $|\vec{n}| = 2 \sin\varphi/2$, diferența de fază devine

$$\delta_{12} = \frac{4\pi}{\lambda} |\vec{r}_{12}| \sin\varphi/2. \qquad (38.III)$$

În general, $\vec{r}_{12}$ poate fi orientat oricum față de $\vec{n}$ și deci pe direcția lui φ va fi observată o intensitate medie a radiației X difuzate.

Dacă prin α se definește orientarea lui $\vec{r}_{12}$ în raport cu $\vec{n}$, atunci valoarea medie a lui $\cos\delta_{12}$ va fi

$$\langle\cos\delta_{12}\rangle = \frac{1}{2}\int_0^{\pi} \cos\delta_{12} \sin\alpha \, d\alpha = \int_{-1}^{+1} \cos(r_{12}n\cos\alpha) \, d(\cos\alpha), \qquad (39.III)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de unde, ţinînd cont de (38.III), rezultă

$$\langle \cos \delta_{12} \rangle = \frac{\sin\left(\frac{4\pi}{\lambda} r_{12} \sin \varphi/2\right)}{\frac{4\pi}{\lambda} r_{12} \sin \varphi/2}, \tag{40.III}$$

care, înlocuită în (35.III), dă

$$I_{(\varepsilon_1 \varepsilon_2)M} = 2I_e\left[1 + \frac{\sin \Phi}{\Phi}\right]. \tag{41.III}$$

Deoarece pentru Φ mic $\frac{\sin \Phi}{\Phi} \to 1$ şi intensitatea radiaţiei difuzate de cei doi electroni în punctul M va fi

$$I_M \cong 4I_e. \tag{42.III}$$

Factorul

$$S = \frac{I_M}{2I_e} = 1 + \frac{\sin \Phi}{\Phi} \tag{43.III}$$

se numeşte *factor de difuzie* şi reprezintă raportul dintre intensitatea difuzată de sistemul celor doi electroni şi intensitatea difuzată cînd ei ar acţiona independent unul de celălalt.

1.1.4.2. *Difuzia razelor X de către atomi.* Dacă razele X cad pe atomi, atunci se poate considera că nucleele lor, datorită masei mari, nu vor participa la împrăştierea faţă de radiaţia moale. Fiecare dintre cei Z electroni, analog electronului liber, va emite raze coerente secundare. Radiaţia difuzată de electronii atomilor se defineşte ca rezultatul însumării acestor unde, adică are loc o interferenţă intraatomică.

Radiaţia difuzată de diverşi electroni exteriori ai unuia şi aceluiaşi atom nu coincide în fază, deoarece ei nu se găsesc în acelaşi punct, ci în poziţii diferite, şi din această cauză amplitudinile lor se însumează geometric, ţinînd cont de diferenţa lor de fază. Cum suma geometrică este întotdeauna mai mică decît cea aritmetică, înseamnă că amplitudinea razelor X difuzate de un atom A_a cu Z electroni va fi nu de Z ori mai mare, ci întotdeauna mai mică, adică $A_a = A_e \cdot f, f < Z, f = A_a/A_e$. Factorul f se numeşte *amplitudine de structură* sau f^2 *factor atomic*, care se mai defineşte şi prin relaţia

$$f^2 = \frac{I_a}{I_e}. \tag{44.III}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Considerînd sistemul de electroni fix, cîmpul rezultant în punctul de observație va fi

$$E = A_e [\cos(\omega t + \delta_1) + \ldots + \cos(\omega t + \delta_z)], \qquad (45.III)$$

unde A_e este amplitudinea undei difuzate de către un singur electron, iar $\delta_1, \delta_2, \ldots, \delta_z$ diferența de fază a undelor difuzate de fiecare electron în punctul de observație.

Dezvoltînd operațiile din paranteză (45.III), se obține

$$\sum_{i=1}^{Z} \cos(\omega t + \delta_i) = \left(\sum_{i=1}^{Z} \cos \delta_i\right) \cos \omega t - \left(\sum_{i=1}^{Z} \sin \delta_i\right) \sin \omega t. \qquad (46.III)$$

Notînd

$$\sum_{i=1}^{Z} \cos \delta_i = K \cos \delta \quad \text{și} \quad \sum_{i=1}^{Z} \sin \delta_i = K \sin \delta, \qquad (47.III)$$

(46.III) devine

$$\sum_{i=1}^{Z} \cos(\omega t + \delta_i) = K \cos(\omega t + \delta), \qquad (48.III)$$

iar (45.III) se mai poate scrie

$$E = A_e \sum_{i=1}^{Z} \cos(\omega t + \delta_i) = A_e K \cos(\omega t + \delta). \qquad (49.III)$$

Intensitatea radiației difuzate de către atom se poate obține prin ridicarea amplitudinii din (49.III) la pătrat:

$$I_a = A_e^2 K^2 = I_e \left[\left(\sum_{i=1}^{Z} \cos \delta_i\right)^2 + \left(\sum_{i=1}^{Z} \sin \delta_i\right)^2\right], \qquad (50.III)$$

unde $I_e = A_e^2$ este intensitatea undei difuzate de un singur electron.

În sumele din paranteză a relației (50.III) există Z factori de tipul $\cos^2 \delta_i + \sin^2 \delta_i = 1$ și $Z^2 - Z$ factori de tipul $2 \cos \delta_m \cos \delta_n + 2 \sin \delta_m \cdot \sin \delta_n = 2 \cos(\delta_m - \delta_n)$ și deci relația se mai poate scrie

$$I_a = I_e \left[Z + \sum_m \sum_n \cos \delta_{mn}\right]. \qquad (51.III)$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă funcţia de distribuţie radială a electronilor în jurul nucleului este $U(r)$, iar probabilitatea ca electronul m să se afle în intervalul $(r, r + dr)$ faţă de nucleu este $U(r)\,dr$, atunci

$$\langle \cos \delta_{mn} \rangle = \left| \int_0^{+\infty} U(r) \frac{\sin \Phi}{\Phi} dr \right|^2 = f^2, \tag{52.III}$$

f numindu-se amplitudine de structură, aşa cum s-a arătat mai sus, iar $\Phi = \frac{4\pi r \sin \varphi/2}{\lambda}$.

Fiecare termen al sumei (51.III) are aceeaşi valoare medie şi deci pentru valoarea medie a intensităţii difuzate rezultă relaţia

$$I_a = I_e[Z + (Z^2 - Z) f^2] = I_e[f^2 Z^2 + (1 - f^2) Z]. \tag{53.III}$$

Primul termen $I_e f^2 Z^2$ se consideră formal că ar corespunde intensităţii radiaţiei difuzate coerent, iar $(1 - f^2) ZI_e$ difuziei necoerente. Experimental se arată că ultimul termen pentru difuzia necoerentă este mai mic decît cel teoretic şi deci

$$I_a = I_e[f^2 Z^2 + R(1 - f^2) Z], \tag{54.III}$$

unde

$$R = \frac{1}{\left[1 + \frac{h}{mc^2} \nu (1 - \cos \varphi)\right]^3}. \tag{55.III}$$

În felul acesta, factorul de difuzie

$$S = \frac{I_a}{ZI_e} = Zf^2 + R(1 - f^2), \tag{56.III}$$

de unde

$$f = f(S) = \left[\frac{S - R}{Z - R}\right]^{1/2} \tag{57.III}$$

permite determinarea lui $U(r)$ din (52.III) [3].

Valoarea amplitudinii atomice şi, prin urmare, valoarea radiaţiei difuzate se determină cu distribuţia electronilor în atomi, problemă destul de complicată şi care se rezolvă pe baza teoriei ondulatorii. Densităţile electronice au fost calculate teoretic pentru multe elemente. În figura 9.III se dă curba distribuţiei densităţii electronice pentru ionii potasiului şi clorului. Pe axa ordonatelor se dă densitatea electronică

radială $U(r)$, iar pe axa absciselor raza r. Maximul acestei curbe corespunde nivelelor electronice K, L, M. Aria $\int_0^\infty U(r)dr$ de sub această curbă este egală cu numărul electronilor atomului.

Fiecare parte a norului electronic care înconjură nucleul împrăștie razele X proporțional cu densitatea sa. Calculul factorului atomic al

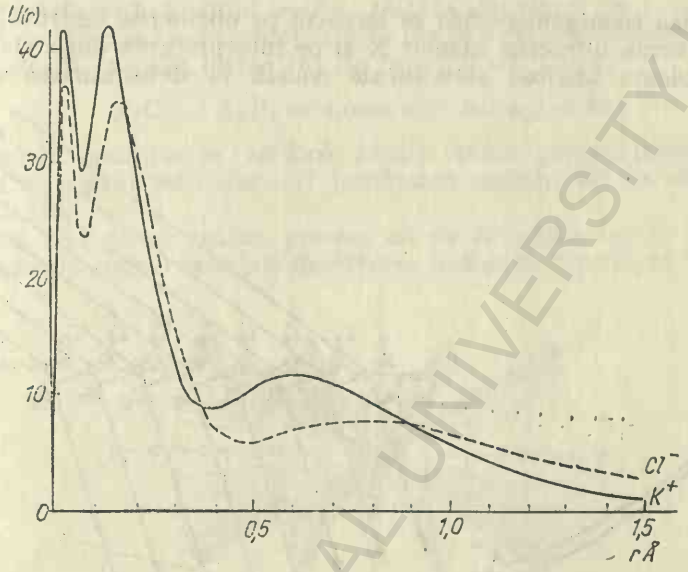


Fig. 9.III

radiației împrăștiate de către toți electronii atomului, după cum se vede din (52.III), conduce la ecuația

$$f = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin \Phi}{\Phi} \, dr. \qquad (58.III)$$

Soluția completă a acestei ecuații poate fi găsită numai prin cunoașterea formei funcției $U(r)$, dar analiza acestei ecuații sub formă generală dă posibilitatea să se tragă o concluzie importantă: dacă $\frac{\sin \varphi/2}{\lambda}$ nu este mare, atunci $\frac{\sin \Phi}{\Phi}$ are valoarea apropiată de unitate (fiindcă pentru $\varphi \to 0$ această expresie tinde către 1); deci la $\varphi = 0$ factorul $f = \int_0^\infty U(r)\, dr = Z$.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Univ. „Al. I. Cuza" Bibl. de Fizică

Prin creşterea unghiului φ factorul atomic se micşorează. Astfel în figura 10.III sînt date valorile calculate ale amplitudinilor de structură pentru ionii potasiului şi clorului.

1.2. *Difracţia razelor X*

Analiza roentgenografică se bazează pe obţinerea figurilor de interferenţă în urma difracţiei razelor X şi pe interpretarea după ele a structurii. Problema analizei structurale constă în determinarea structurii

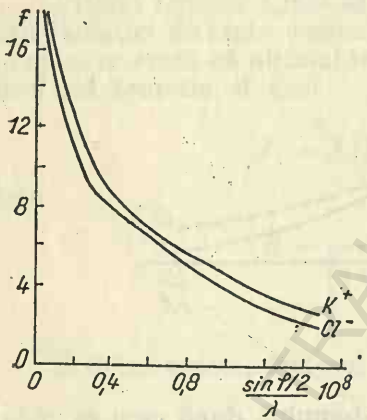


Fig. 10.III

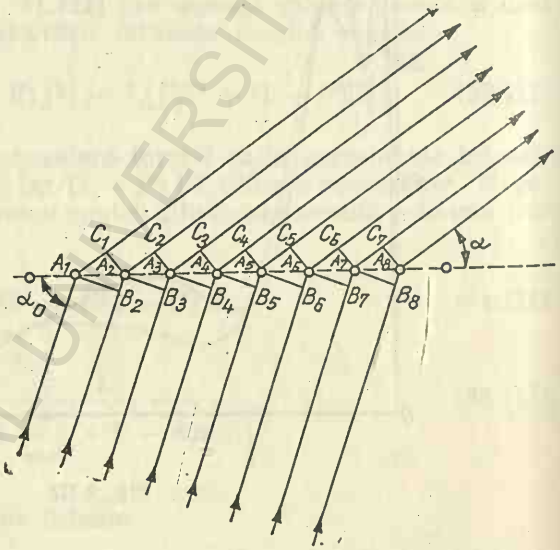


Fig. 11.III

atomice a cristalului, adică găsirea formei şi dimensiunilor celulei elementare, a coordonatelor atomilor şi de asemenea a structurii cristalitelor (dimensiunea şi orientarea) pe baza datelor experimentale din difracţia razelor X pe cristale.

1.2.1. Difracţia razelor X pe reţeaua cristalină

Pentru înţelegerea fenomenului de difracţie într-o reţea cristalină va fi examinată mai întîi difracţia într-un şir reticular şi într-un plan reticular.

În scopul simplificării fenomenului se fac o serie de aproximări:

— cristalul are o structură ideală şi oscilaţia termică lipseşte;

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

— razele incidente pe cristal sînt perfect paralele și nu sînt absorbite de cristal;

— nu are loc o interacțiune a undelor difractate cu razele incidente, iar interacțiunea undelor secundare cu atomii care se găsesc în drum se neglijează.

1.2.1.1. *Difracția razelor X pe un șir reticular.* Se consideră un șir reticular cu constanta a_1 care interacționează cu un fascicul paralel de raze X incident sub unghiul α_0. Întîlnind în cale atomii șirului reticular, razele X se vor difracta sub unghiul α (fig. 11.III). Maximul de interferență se formează pe direcția în care diferența de drum a razelor difractate de atomi diferiți este un număr întreg (h) de lungimi de undă:

$$A_1C_1 - A_2B_2 = a_1(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda. \qquad (59.III)$$

Această condiție se verifică pentru toate generatoarele conurilor avînd ca axă șirul reticular, iar jumătatea unghiurilor la vîrf egală cu α (fig. 12.III).

Dacă s-ar putea realiza practic un șir reticular, figura de difracție ar fi o serie de conuri coaxiale de diverse ordine în funcție de valoarea lui

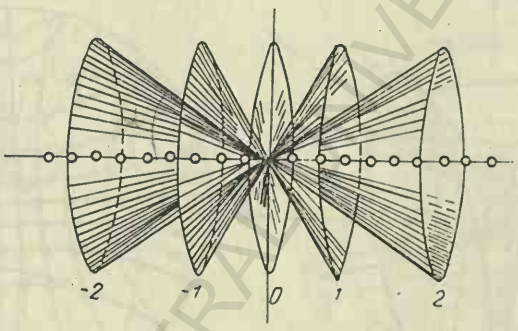


Fig. 12.III

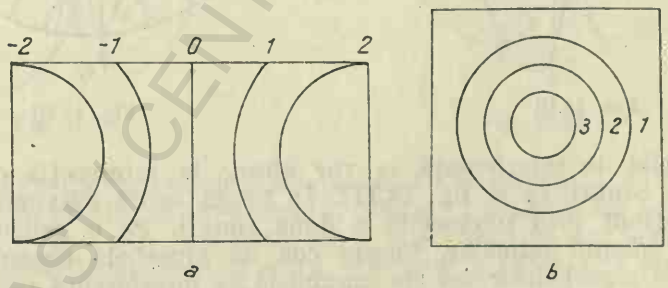


Fig. 13.III

h (0, ±1, ±2,...). Pe un plan paralel cu șirul reticular, figurile de interferență ar fi niște hiperbole echilatere (fig. 13.III.*a*), iar pe un plan perpendicular pe șirul reticular cercuri concentrice (fig. 13.III.*b*).

Dacă fasciculul incident ar consta din radiația albă, cu cît lungimea de undă ar fi mai mare, cu atît unghiul de difracție ar fi mai mare. Astfel se vede că șirul reticular, analog prismei de sticlă pentru lumină, constituie un dispozitiv spectral pentru razele X.

1.2.1.2. *Difracția razelor X pe un plan reticular.* Prin dispunerea într-un plan a mai multor șiruri reticulare se obține un plan reticular și, dacă a_2 este distanța dintre ele, se obține o ecuație analogă cu cea pentru șirul reticular în direcția y:

$$a_2 (\cos \beta - \cos \beta_0) = k\lambda, \qquad (60.III)$$

unde β_0 și β sînt unghiurile de incidență și de difracție corespunzătoare în această direcție, iar k un număr întreg.

Este evident că pentru a obține figura de interferență de la o rețea bidimensională trebuie respectate condițiile (59.III) și (60.III).

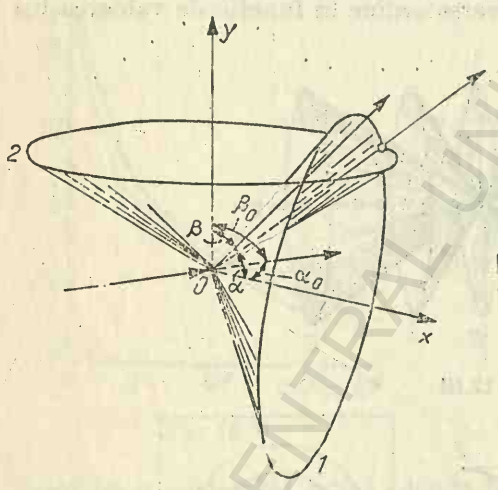


Fig. 14.III

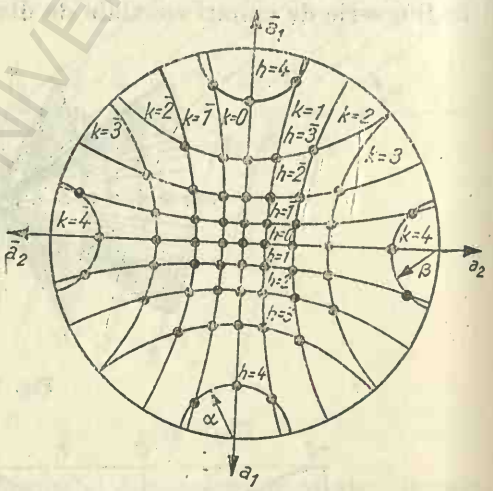


Fig. 15.III

Figurile de interferență se vor obține la intersecția celor două sisteme de conuri, ca în fig. 14.III. În figură se dă maximul de interferență obținut prin intersecția a două conuri. Pe o peliculă dispusă paralel cu planul reticular, fiecare con dă hiperbola corespunzătoare. Intersecțiile hiperbolelor vor da maximele de interferență care se reduc la puncte (fig. 15.III).

Totuși aplicarea teoriei dezvoltate pentru rețeaua atomică liniară și plană nu poate fi făcută experimental, deoarece în natură nu există astfel de rețele și nu e posibilă nici realizarea artificială a acestora.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1.2.1.3. *Difracția razelor X pe o rețea tridimensională.*. Pentru o rețea tridimensională, punctele sînt dispuse regulat după trei direcții x, y, z la distanțele a_1, a_2, a_3. În acest caz, razele difractate se întăresc prin respectarea simultană a trei condiții:

$$\begin{aligned} a_1(\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= h\lambda, \\ a_2(\cos\beta - \cos\beta_0) &= k\lambda, \\ a_3(\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= l\lambda, \end{aligned} \qquad (61.III)$$

care dau maximele de interferență. Aceste ecuații se numesc *ecuațiile Laue*. În acest caz se vor obține trei sisteme de conuri așezate coaxial în raport cu axele x, y, z (fig. 16.III), de aceea pe placa fotografică, dispusă perpendicular pe axa z, în afara sistemelor de hiperbole trebuie să se mai obțină un sistem de cercuri concentrice a căror intersecție simultană formează figura de interferență (un punct) (fig. 17.III).

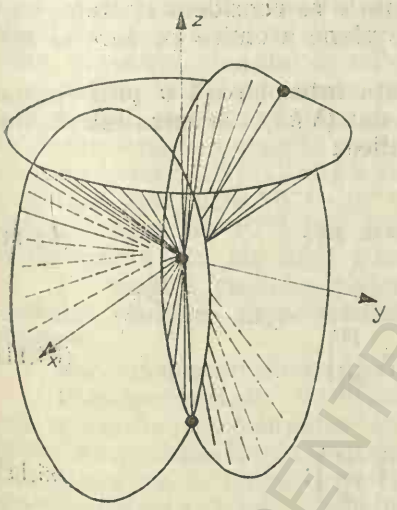


Fig. 16.III

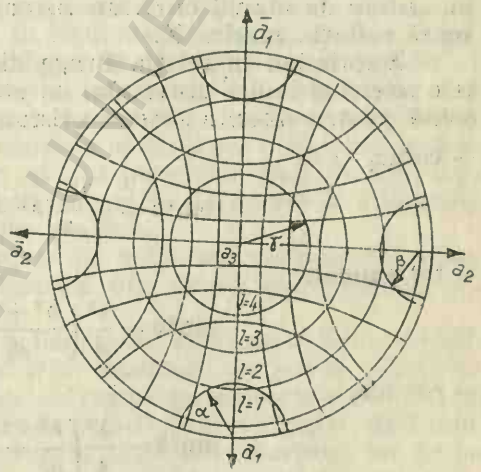


Fig. 17.III

La incidența unui fascicul monocromatic pe un cristal, nu întotdeauna se observă un maxim de interferență, fiindcă în ecuațiile lui Laue unghiurile α_0, β_0, γ_0 și λ sînt constante, iar α, β, γ variabile, dar legate printr-o relație de interdependență. Pentru cristalele a căror axe sînt reciproc perpendiculare se verifică relația

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1. \qquad (62.III)$$

Astfel există patru ecuații cu trei necunoscute care nu sînt oricînd compatibile.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a obține întotdeauna figuri de interferență, trebuie ca încă una din mărimile care intră în ecuațiile lui Laue să fie făcută variabilă (α_0, β_0, γ_0 sau λ), ceea ce se poate face prin oscilația cristalului sau prin rotirea lui (metoda Laue).

O constatare importantă rezultă din faptul că, dacă șirul reticular este scurt (conține puțini atomi), atunci razele se pot întări și sub unghiuri care nu satisfac exact relația Laue, fiindcă amplitudinile oscilațiilor rezultante nu vor fi infinit mici, ceea ce duce la estomparea maximelor de interferență. Acest fapt permite determinarea dimensiunilor cristalitelor sau a blocurilor din lărgimea maximelor de interferență, care depinde de numărul centrilor de difuzie. Dacă dimensiunea cristalului este mai mică de 10^{-5} cm, deja se observă estomparea maximelor de difracție.

Teoria interferenței razelor X a fost elaborată pentru prima oară de către Laue. Acest fapt a permis să se stabilească prin calcul locul petelor de interferență pe roentgenogramă. O pătrundere mai adîncă a teoriei lui Laue arată că există o legătură mai simplă între poziția petelor pe roentgenogramă și structura rețelei spațiale. Aceasta se traduce prin relația lui Bragg (1.III), care permite a se considera cristalul nu ca un sistem de atomi, ci ca un sistem de plane atomice pe care se realizează reflexia razelor X.

Exprimînd în relația Bragg distanța interplanară d prin constantele rețelei și indicii sistemului de plane dat ($h\,k\,l$), obținem relația transcrisă pentru diferite sisteme cristalografice:

— cubic,

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2); \qquad (63.III)$$

— tetragonal,

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2 + k^2}{a_1^2} + \frac{l^2}{a_3^2}\right); \qquad (64.III)$$

— rombic,

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{a_2^2} + \frac{l^2}{a_3^2}\right); \qquad (65.III)$$

— hexagonal,

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{4}{3}\,\frac{h^2 + kh + k^2}{a_1^2} + \frac{l^2}{a_3^2}\right) \text{etc.} \qquad (66.III)$$

1.2.2. Interferența în substanțe policristaline

În practică, cel mai frecvent intervin substanțele policristaline și, prin urmare, este necesar să se sublinieze deosebirile care apar la interacțiunea cu razele X.

La incidența unui fascicul monocromatic de raze X pe o granulă policristalină, se ia în considerare unul dintre sistemele de plane paralele ale rețelei cristaline (*hkl*) care formează cu fasciculul incident unghiul θ, în acord cu relația Bragg. Ca rezultat se obține raza reflectată *ON*, care face unghiul 2θ cu fasciculul incident (fig.18.III). Fixînd pe peliculă raza reflectată, se obține un punct. Printr-o rotație continuă a planului reflectat în jurul fasciculului incident (θ rămînînd constant), se va roti și raza reflectată, formînd un con, iar pe peliculă apare un cerc.

Într-un policristal, rotația se realizează de la sine. Într-adevăr, considerînd că în calea fasciculului incident cu secțiunea de 1 mm^2 este dispus un strat policristalin cu grosimea 0,03 mm, rezultă că la reflexie participă un volum de 0,03 mm^3. La dimensiuni liniare ale cristalului de 10^{-3} mm, volumul său va fi 10^{-9} mm^3. Prin urmare, în volumul reflectant sînt conținute mai mult de 1 000 000 de cristalite. Toate au aceeași structură atomică, dar sînt diferit orientate una față de alta. Printre asemenea cristalite se găsește oricînd unul cu planul (*hkl*) care satisface relația Bragg și se reflectă în punctul N_1; în afară de acesta, există fără îndoială un altul la care planul (*hkl*) este orientat sub același unghi θ și se reflectă în N_2 etc., prin urmare are loc un fenomen asemănător cu rotirea planului de reflexie în jurul fasciculului incident.

Astfel, la interacțiunea fasciculului de raze X monocromatice cu policristalul, se obține figura de difracție sub forma sistemului de conuri, iar fiecare con corespunde unui sistem determinat de plane paralele atomice, cu indicii (*hkl*). Conurile sînt continue și distincte dacă dimensiunile cristalului sînt între 10^{-5}—10^{-3} cm și sînt punctuale dacă dimensiunile sînt mai mari de 10^{-3} cm. În roentgenografie dimensiunile cristalului se determină din numărul punctelor pe linie.

La studiul probelor policristaline se utilizează un fascicul monocromatic (radiație caracteristică formată din cîteva unde diferite ca lungime).

Roentgenogramele unor probe policristaline sînt date în figura 19.III.

Roentgenograma se obține în felul următor: pe proba policristalină, se trimite prin colimator un fascicul îngust monocromatic de raze X. Proba are de obicei forma unui cilindru cu diametrul aproximativ de 1 mm. Filmul se așază în lungul peretelui interior al casetei cilindrice, iar proba este în centrul casetei; fasciculul trece prin probă normal pe axa cilindrului casetei. Figurile de interferență sînt conuri coaxiale cu centrul în probă. Intersecția conurilor cu pelicula are loc sub forma unor linii curbe, denumite linii de interferență (fig. 20.III). Fiecare linie de interferență reprezintă rezultatul reflexiei de la un sistem determinat de plane atomice paralele, situate unul față de altul la distanța *d*. Această metodă se numește *metoda pulberilor*, fiindcă un tablou analog de interferență se obține și de la probele constînd din pulbere fină.

Numărul liniilor de interferență pe roentgenogramă se determină în primul rînd prin lungimea de undă a radiației incidente, prin forma și prin dimensiunile celulei elementare. Se poate calcula numărul liniilor pe roentgenogramă pentru o rețea cubică simplă cu constanta

$a = 2{,}86 \cdot 10^{-8}$ cm și $\lambda_{cobalt} = 1{,}789 \cdot 10^{-8}$ cm. Înlocuind în relația Bragg aceste valori, se obține

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2a}(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}. \qquad (67.III)$$

Deoarece $\sin\theta \leqslant 1$, atunci

$$\frac{2 \cdot 2{,}86 \cdot 10^{-8}}{1{,}789 \cdot 10^{-8}} \cong 3{,}3.$$

Prin urmare, $h^2 + k^2 + l^2$ nu depășește valoarea 11; deci pot participa la reflexie următoarele plane:

(hkl)	(100)	(110)	(111)	(200)	(210)	(211)	(220)	(300)	(310)
$h^2 + k^2 + l^2$	1	2	3	4	5	6	8	9	10

Luînd o altă lungime de undă, se obțin mai multe sau mai puține linii.

La cristalele cu rețea cubică, toate planele avînd aceeași valoare pentru suma pătratelor indicilor dau aceeași valoare pentru θ, prin urmare toate șase planele: (100) (010) (001) ($\bar{1}$00) (0$\bar{1}$0) (00$\bar{1}$), dau un singur maxim de interferență.

Dacă se trece de la cristale cu rețea cubică la cristale cu rețea tetragonală, numărul liniilor de interferență pentru plane de tipul (hhl) (doi indici la fel) va fi de două ori mai mare, iar pentru planele (hkl) de trei ori mai mare. Aceasta se poate arăta pe exemplul planului (100). De toate aceste plane sînt șase. Înlocuind aceste valori în relația Bragg pentru rețeaua tetragonală (64.III), se vede că planele (100), (010), ($\bar{1}$00), (0$\bar{1}$0) dau o valoare pentru ungiul θ_1, iar planele (001), (00$\bar{1}$) o alta pentru unghiul θ_2.

Prin trecerea de la rețeaua cubică la cea tetragonală, fiecare linie de interferență se despică în două sau trei linii, iar prin trecerea la una mai complicată, sistemul rombic, numărul lor pentru planele de tipul (hkl) crește pînă la șase. Astfel, numărul liniilor de interferență pe roentgenogramă și poziția lor pe ea se determină în primul rînd din forma și dimensiunile celulei elementare.

1.2.3. Factorul de structură

Pînă aici au fost examinate figurile de interferență obținute de la rețele simple avînd un singur atom pe celula elementară, atomii fiind situați în nodurile rețelei cristaline. Există însă și rețele complicate, care sînt determinate dacă se indică toate coordonatele atomilor care se referă

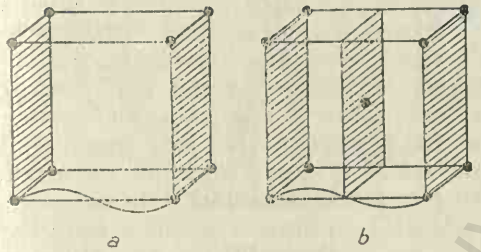


Fig. 21.III

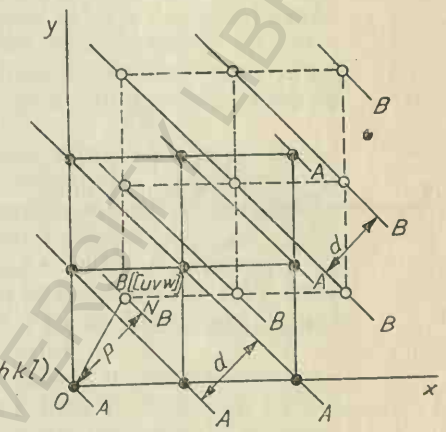


Fig. 22.III

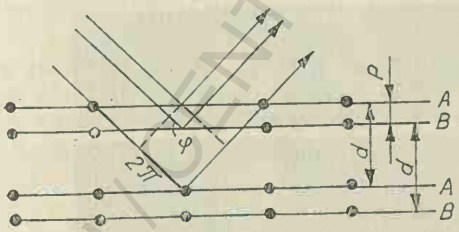


Fig. 23.III

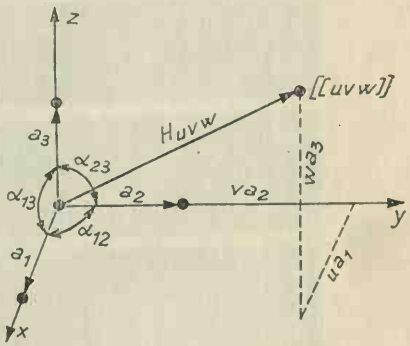


Fig. 24.III

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

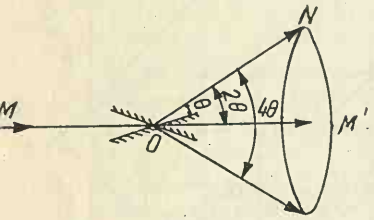


Fig. 18.III

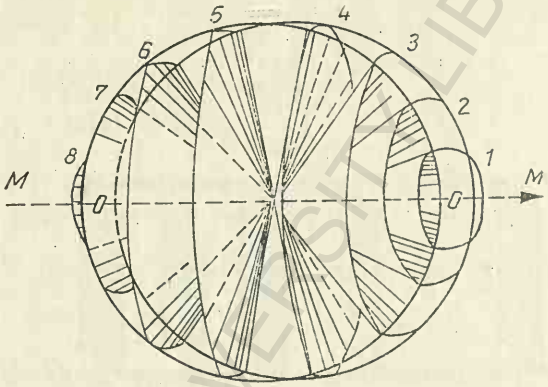


Fig. 20.III

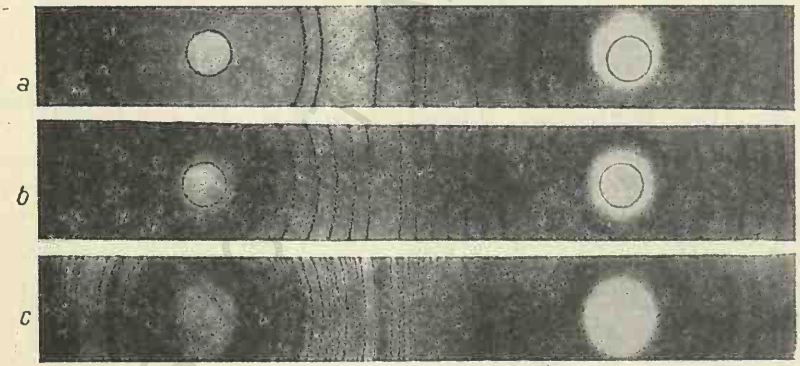


Fig. 19.III

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

la o celulă elementară. Numărul liniilor de interferență pe roentgenogramă pentru cristalele cu rețea complexă poate fi esențial micșorat față de cel calculat anterior pentru o rețea simplă.

Să considerăm sistemul de plane (100) în rețeaua simplă (fig. 21.III.*a*). Dacă diferența de drum dintre ele este de o lungime de undă, atunci razele reflectate de aceste plane sînt în fază și se întăresc. Trecînd la rețeaua cubică centrată (fig. 21.III.*b*) apar plane de interferență suplimentare dispuse la mijlocul distanței dintre planele (100). În acest caz, diferența de drum între ele este de $\lambda/2$ și razele reflectate sînt opuse ca fază și se anihilează complet. Din această cauză, în rețelele centrate reflexiile (100) lipsesc (extincție).

Pentru a cunoaște care dintre planele unei rețele complexe participă la reflexie, trebuie calculată amplitudinea rezultantă a rețelei. Amplitudinea rezultantă a unei rețele complexe se compune geometric din amplitudinile tuturor rețelelor simple din care este formată rețeaua dată.

Numărul care arată de cîte ori intensitatea razelor reflectate de un plan atomic oarecare al cristalului cu rețea complexă este mai mare sau mai mic decît intensitatea razelor reflectate de același plan al unei rețele simple se numește *factor de structură*.

Pentru calculul factorului de structură trebuie calculată amplitudinea rezultantă a rețelei complexe. Considerînd o rețea complexă cu doi atomi pe celulă (fig. 22.III) și dacă un fascicul monocromatic incident în planul (*hkl*) satisface relația Bragg, atunci razele reflectate de la toate aceste plane coincid ca fază, indiferent dacă rețelele sînt deplasate reciproc. Totuși, în general, razele reflectate de la plane aflate în diferite rețele, nu trebuie să coincidă ca fază. Pentru calculul amplitudinii rezultante a rețelei complexe trebuie găsită diferența de fază pentru razele reflectate de atomii rețelelor simple. Se calculează diferența de fază pentru razele reflectate de planele atomice paralele (*hkl*), dintre care unul trece prin originea coordonatelor O, iar altul prin atomul B, dispus în celula elementară cu coordonatele [[*uvw*]].

În figura 23.III se dă planul A, care trece prin originea coordonatelor primei rețele și care e paralel cu planul (*hkl*), și planul B a celei de-a doua rețele simple, care de asemenea e paralel cu (*hkl*). Ambele plane A, B satisfac condiția Bragg, și aceasta înseamnă că diferența de fază dintre planele AA sau BB este 2π. Din figura 23.III se vede că diferența de fază φ dintre planele A și B este

$$\varphi = \frac{2\pi p}{d}. \tag{68.III}$$

Notînd cu p distanța normală din origine la planul care trece prin atomul de coordonate [[*uvw*]], această normală este

$$p = H \cos(\vec{N}, \vec{L}), \tag{69.III}$$

unde $(\vec{N}, \vec{L})$ este unghiul dintre direcția $\vec{L}$ și normala la planul (*hkl*), iar

H perioada identității, care se calculează din figura 24.III cu ajutorul relației

$$H^2_{uvw} = u^2a_1^2 + v^2a_2^2 + w^2a_3^2 + 2uva_1a_2 \cos \alpha_{12} + \\ + 2uwa_1a_3 \cos \alpha_{13} + 2vwa_2a_3 \cos \alpha_{23}, \qquad (70.III)$$

din care pentru o rețea cubică unde $a_1 = a_2 = a_3$ și $\cos \alpha_{12} = \cos \alpha_{13} = \cos \alpha_{23} = 0$ se obține

$$H = a\,(u^2 + v^2 + w^2)^{1/2} \qquad (71.III)$$

și

$$\cos(\vec{N}, \vec{L}) = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\ \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}. \qquad (72.III)$$

Ținînd cont că pentru o rețea cubică $d = a\,(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$, se obține mărimea deplasării fazei:

$$\varphi = 2\pi\,(hu + kv + lw). \qquad (73.III)$$

În general, rețeaua complexă constă din mai mulți atomi, și pentru determinarea amplitudinii rezultante a razelor interferate trebuie adunate amplitudinile tuturor rețelelor simple, ținînd cont de diferența lor de fază, care depinde de coordonatele atomilor rețelei complexe, și anume

$$\vec{A} = \vec{A}_1 + \vec{A}_2 + \vec{A}_3 \ldots \qquad (74.III)$$

sau, sub formă complexă,

$$A = A_1 e^{i\varphi_1} + A_2 e^{i\varphi_2} + \ldots \qquad (75.III)$$

Dacă rețeaua complexă constă din q rețele simple, atunci amplitudinea de structură F_{hkl} (sau factorul de structură F^2_{hkl}) se poate scrie

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{q} f_j\, e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)}, \qquad (76.III)$$

unde A_j este înlocuit cu amplitudinea atomică f_j, adică cu puterea de difuzie a fiecărui atom de bază dat.

Exemple

a) *Rețea cubică simplă cu un singur atom pe celula elementară* [000]. Pentru amplitudinea de structură se poate scrie

$$F_{hkl} = f\, e^{2\pi i(h\cdot 0 + k\cdot 0 + l\cdot 0)} = f \cdot 1 \qquad (77.III)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Indiferent de (hkl), amplitudinea nu este zero și la reflexie participă planele rețelei simple cu orice indici.

b) *Rețea cubică centrată în volum cu doi atomi pe celula elementară* [[000]] și [[1/2 1/2 1/2]]. Dacă atomii sînt de la același element, atunci amplitudinile atomice f sînt aceleași și se poate scrie

$$F_{hkl} = f[e^{2\pi i(h\cdot 0+k\cdot 0+l\cdot 0)} + e^{2\pi i(h\cdot 1/2+k\cdot 1/2+l\cdot 1/2)}] =$$

$$= f\,[1 + \cos\pi\,(h + k + l) + i\sin\pi\,(h + k + l)]. \qquad (78.III)$$

Dacă $(h + k + l) = 2n$, atunci $F = 2f$, și dacă $(h + k + l) = 2n + 1$, atunci $F = 0$. De aici rezultă regula de selecție pentru o rețea centrată: pe roentgenogramă se obțin numai reflexiile de la planele a căror sumă a indicilor Miller este număr par $(h + k + l) = 2n$; 0.

c) *Rețea cubică cu fețe centrate cu patru atomi pe celula elementară* [[000]]; [[1/2 1/2 0]]; [[0 1/2 1/2]]; [[1/2 0 1/2]]. În acest caz, expresia pentru amplitudinea de structură va fi

$$F_{hkl} = f[1 + \cos\pi\,(h + k) + \cos\pi(k + l) + \cos\pi(h + l)]. \qquad (79.III)$$

Dacă simultan toți indicii sînt pari sau impari, atunci sumele $(h+k)$; $(k + l)$; $(h + l) = 2n$ și deci

$$f_{hkl} = f\,(1 + 1 + 1 + 1) = 4f. \qquad (80.III)$$

Dacă unul dintre indici este par și ceilalți impari sau unul impar și doi pari, evident unul dintre cosinuși este 1 și ceilalți -1, deci

$$F_{hkl} = f\,(1 + 1 - 1 - 1) = 0. \qquad (81.III)$$

De aici rezultă și regula de selecție: pe roentgenograma rețelei cubice cu fețe centrate se obțin numai reflexii de la planele cu toți indicii numere pare sau impare.

d) *Rețea cubică centrată în volum*, corespunzînd compusului chimic CuBe, cu factorii atomici f_{Cu} și f_{Be} diferiți, avînd coordonatele atomilor de bază determinate Cu — [[000]] și Be — [[1/2 1/2 1/2]]. De data aceasta f nemaifiind factor comun, valoarea maximă a factorului atomic pentru un atom dat este egală cu numărul de ordine; în cazul nostru, $f_{Cu} = Z_{Cu} = 29$; $f_{Be} = Z_{Be} = 4$. Pentru o sumă pară a indicilor se obține $F = Z_{Cu} + Z_{Be} = 33$, iar pentru o sumă impară $F = Z_{Cu} - Z_{Be} = 25$.

În acest fel, într-o rețea cubică centrată în volum formată dintr-un singur sort de atomi, planele cu suma indicilor număr impar nu participă la reflexie; la un compus chimic cu aceeași structură aceste plane participă la reflexie, însă intensitatea liniilor este mai slabă. Aceste linii

se numesc *linii de hiperstructură* şi prezenţa lor dă indicaţii asupra aşezării ordonate a atomilor în reţea pentru diferite elemente din compusul chimic.

Acest fapt este important, pentru că se poate calcula factorul de structură pentru orice reţea spaţială şi pentru orice sistem de plane atomice.

Invers, dacă se măsoară intensităţile relative ale maximului de interferenţă şi se ştie de la ce plane provin, atunci se pot determina coordonatele atomilor de bază în reţeaua complexă.

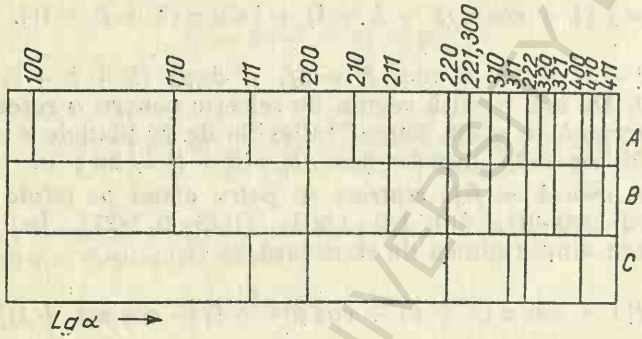


Fig. 25.III

Toate metodele de determinare a structurii cristalelor sînt bazate pe această idee, fiindcă factorul de structură caracterizează distribuţia atomilor în reţeaua tridimensională.

La reţeaua hexagonală compactă, cu atomii de coordonate [[000]] şi [[1/3 2/3 1/2]], nu participă la reflexii planele pentru care l este impar, iar $h + 2k = 3n$.

În figura 25.III este dată o schemă a dispunerii liniilor pentru trei reţele cubice (A — cubică simplă, B — cubică centrată şi C — cubică feţe centrate).

1.2.4. Factorul termic

Mărimea $\widetilde{W} = I_m/I_0$, care arată de cîte ori se micşorează intensitatea liniei de interferenţă datorită oscilaţiei termice a atomilor reţelei faţă de starea neoscilantă (la zero absolut), se numeşte *factor termic* :

$$W = e^{-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}, \qquad B = \frac{8\pi}{3}\langle u\rangle, \tag{82.III}$$

$\langle u\rangle$ fiind deplasarea medie pătratică a atomilor de la centrul lor de oscilaţie în direcţie perpendiculară pe planul de reflexie.

Din relaţia de definiţie se vede că mişcarea termică nu modifică poziţia liniilor de interferenţă, ci numai intensitatea lor, şi anume le slăbeşte cu atît mai mult, cu cît este mai mare raportul $\sin\theta/\lambda$, adică

cu cît este mai mică distanța interplanară sau, ceea ce este același lucru, cu cît sînt mai mari indicii planelor și temperatura absolută a corpului.

Deplasarea atomilor din poziția ideală poate apărea și sub influența altor factori în afară de oscilația termică. În soluțiile solide pot apărea deplasări suplimentare datorită dimensiunilor diferite ale atomilor și interacțiunii chimice diferite între ei; de asemenea deformările plastice și tratamentul termic pot provoca deplasări etc.

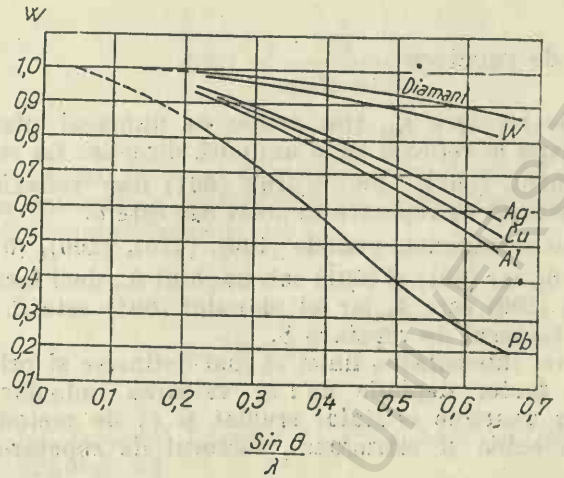


Fig. 26.III

Studiul factorului termic dă informații asupra forțelor de legătură interatomice și asupra gradului lor de alterare.

La corpurile cu temperatura de topire ridicată și cu legături puternice, factorul termic este mic; în caz contrar, de exemplu la cristalele organice, factorul termic prezintă o influență puternică asupra intensității de reflexie, care practic se reduce la observarea numai a reflexiei sub unghiuri mici.

În figura 26.III se dă variația factorului termic pentru o serie de elemente în funcție de unghiul θ.

Vectorul deplasare al atomului, datorită oscilațiilor termice, se poate reprezenta ca suma unor oscilații armonice independente. În acest caz, pentru o rețea cubică, B se poate exprima și prin alte constante:

$$B = \frac{6h^2}{mk\,\Theta}\left(\frac{\Phi(x)}{x} - \frac{1}{4}\right), \qquad (83.III)$$

unde h este constanta lui Planck, m masa atomului, k constanta Boltzmann, $\Phi(x)$ funcția lui Debye $\left(x = \frac{\Theta}{T}\right)$, Θ fiind temperatura caracteris-

tică ce determină mărimea forţei (f) care întoarce atomii în poziţia de echilibru, deci care caracterizează mărimea legăturilor interatomice:

$$f = Am\,\Theta^2, \tag{84.III}$$

unde

$$A = \frac{4\pi^2 k^2}{h^2}.$$

1.2.5. Factorul de repetare

Factorul de repetare j_{hkl} ţine seama de numărul planelor echivalente care participă la reflexia pe o anumită direcţie. La sistemul cubic, planele (100), (010), (001), ($\bar{1}$00), (0$\bar{1}$0), (00$\bar{1}$) dau reflexie sub acelaşi unghi θ. Deci factorul de repetare în acest caz este 6.

La sistemul tetragonal, planele (100), (010), ($\bar{1}$00), (0$\bar{1}$0) dau reflexie sub unghiul θ_1, iar (001) şi (00$\bar{1}$) sub unghiul θ_2, deci factorul de repetare al planului (100) este 4, iar al planului (001) este 2. Planul (111) pentru cub are factorul de repetare 8.

Prin urmare, intensitatea liniei se mai defineşte şi prin factorul de repetare. Acest factor depinde de: a) valoarea indicilor planelor, b) sistemul de care aparţine cristalul studiat şi c) de metoda de studiu. Pentru sistemul cubic şi tetragonal, factorul de repetare este dat în tabela 2.III.

Tabela 2.III

Planele	(100)	(111)	(110)	(*hk*0)	(*hhl*)	(*hkl*)	
Sistemul cubic	6	8	12	24	24	48	
Planele	(100)	(001)	(110)	(*hk*0)	(*h*0*l*)	(*hhl*)	(*hkl*)
Sistemul tetragonal	4	2	4	8	8	8	16

1.2.6. Factorul Lorentz

La studiul figurilor de difracţie trebuie avut în vedere faptul că liniile nu sînt infinit de subţiri, ci au o lărgime finită. Acest fapt se datoreşte unghiului θ, care nu are o valoare matematic exactă, ci este cuprins într-un interval $\theta \pm \Delta\theta$, iar fasciculul incident nu este absolut monocromatic, ceea ce duce la o lărgire a liniei. În plus, la lărgirea liniei contribuie şi structura de mozaic a cristalului, ca şi lipsa unui paralelism perfect a fasciculului.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Astfel, în formula intensității trebuie ținut cont de un factor care caracterizează absența condițiilor ideale de interferență Laue. La interferența razelor monocromatice în cristale rotitoare, intensitatea integrală este proporțională cu $1/\sin^2\theta$, care se numește *factorul Lorentz.*

La substanțele policristaline, intensitatea integrală este proporțională cu $\lambda^3/(\sin^2\theta \cos\theta)$, prin urmare factorul Lorentz în roentgenografia pulberilor este

$$L(\theta) = \frac{1}{\sin^2\theta \cos\theta}, \qquad (85.III)$$

De obicei pentru factorul de polarizare și factorul Lorentz se construiește curba comună de dependență în funcție de unghiul de reflexie și de aici se determină valorile lor:

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} = L(\theta). \qquad (86.III)$$

În acest fel, factorul Lorentz dă schimbarea intensității integrale în funcție de unghiul θ.

Mai este necesar să se țină cont și de faptul că intensitatea integrală este proporțională cu λ^3 și de aceea pentru micșorarea expunerii la studiul structurii substanțelor policristaline este nevoie să fie folosită o radiație mai moale.

1.2.7. Factorul de absorbție

Mărimea $A(\mu)$, care ține cont de absorbția razelor primare și reflectate de către probă, se numește *factor de absorbție* pentru intensitatea integrală.

Factorul de absorbție depinde de mărimea coeficientului de absorbție al substanței studiate, de forma probei și de lungimea drumului de trecere prin ea, precum și de unghiul θ. Calculul acestui factor pentru metoda pulberilor este destul de dificil și de aceea valoarea sa se dă în tabele sau grafice. Astfel, de exemplu, în figura 27.III este construit graficul dependenței factorului de absorbție de unghiul θ pentru diferite valori μr, unde μ este coeficientul de absorbție, iar r raza probei. Trebuie amintit că, dacă factorul atomic și termic se micșorează cu creșterea unghiului θ, atunci factorul de absorbție se mărește.

1.2.8. Expresía generală a intensităţíí íntegrale

Dacă se ţine cont de toţi factorii care influenţează asupra intensităţii maximelor de interferenţă la studiul pulberilor cristaline, se poate scrie următoarea expresie :

$$I_{hkl} = kL(\theta) \cdot j_{hkl} \cdot A(\mu) \cdot W \cdot |f \cdot F|^2, \qquad (87.III)$$

unde k este un coeficient care uneşte toate mărimile constante ce se referă la o linie de interferenţă. Această expresie este adevărată numai pentru

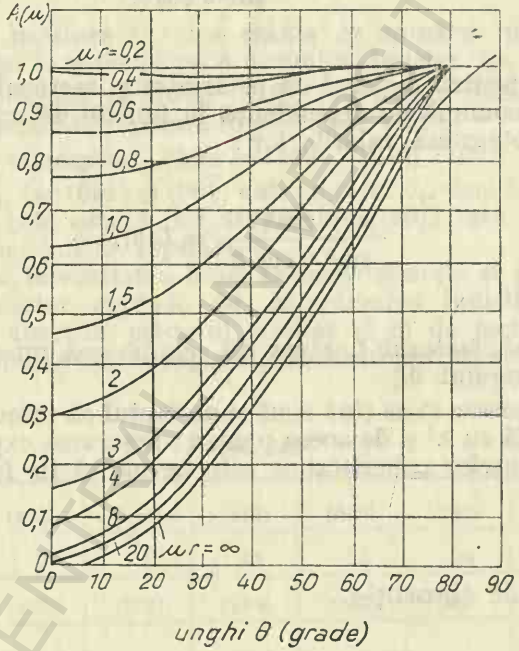


Fig. 27.III

cristalele mozaic (nu pentru cele ideale) cu mărimea blocurilor nu mai mari de 10^{-4}—10^{-3} cm. De asemenea aici s-a efectuat simplificarea prin care s-a neglijat interacţiunea cu razele difuzate de către alţi atomi, precum şi între ele, inclusiv cu fasciculul incident [60].

1.3. *Analiza roentgenografică a structurii corpurilor*

Prin studiul interacţiunii razelor X cu substanţa cristalină s-a stabilit că maximele de interferenţă pot fi obţinute în trei cazuri :

— prin iradierea unui monocristal fix cu raze policromatice ;

— prin iradierea unui monocristal rotitor sau oscilant cu raze monocromatice;

— prin iradierea substanței policristaline (sau pulbere) cu un fascicul monocromatic.

În acest sens corespund trei metode principale de studiu roentgenostructurale: a) metoda cristalului fix (metoda Laue); b) metoda cristalului rotitor; c) metoda pulberilor cristaline, care este cea mai răspîndită.

Întrebuințarea uneia sau alteia dintre metode se face în funcție de tema propusă. Ca rezultat al analizei complete structurale a substanței se pot stabili forma și dimensiunile celulei elementare și se determină numărul atomilor de bază și coordonatele lor.

Determinarea structurii substanțelor reprezintă un studiu al cărui drum depinde de mai mulți factori. Etapele principale de determinare a structurii constau în:

— determinarea simetriei rețelei și alegerea axelor de coordonate;

— determinarea perioadelor de identitate de-a lungul axelor de coordonate;

— determinarea „volumului" și „conținutului" celulei elementare;

— determinarea grupelor de translație și spațiale.

1.3.1. Metoda cristalului fix (metoda Laue)

Cu ajutorul cristalului fix pot fi obținute informații care se referă în special la proprietățile geometrice ale structurii. Astfel, cu ajutorul acestei metode pot fi determinate simetria cristalelor, constantele unghiulare ale cristalului și axele de zonă în cristal. Metoda prezintă un interes evident în special în studiul monocristalelor de formă neregulată, unde alte metode sînt ineficace. Cu aceeași metodă există posibilitatea identificării deformărilor structurii cristaline.

În această metodă, un fascicul policromatic bine colimat, avînd direcția de propagare perfect definită, cade pe un monocristal, înregistrarea maximelor de difracție făcîndu-se pe un film fotografic așezat normal axei fasciculului de raze X (fig. 28.III).

În această metodă de analiză roentgeno-structurală se folosește radiația de frînare. Intensitatea componentei corespunzătoare lungimii de undă λ a spectrului radiației este dată de relația

$$I_\lambda = \text{const}\,\frac{c^2 Z}{\lambda_0\,\lambda^3}(\lambda - \lambda_0), \qquad (88.III)$$

unde Z este numărul atomic al anodului masiv al tubului de raze X, c viteza luminii și λ_0 lungimea de undă minimă în spectrul produs. Pentru obținerea unei radiații intense se folosesc anozi cu Z cît mai mare (wolfram sau molibden). Practic, din spectrul continuu al radiației incidente

se foloseşte numai un interval relativ îngust. Fie λ lungimea de undă a componentei spectrale a fasciculului incident care suferă reflexia Bragg pe familia de plane (*hkl*). Dacă se notează cu V volumul celulei elementare a cristalului, iar cu δV volumul de cristal iradiat, atunci intensitatea

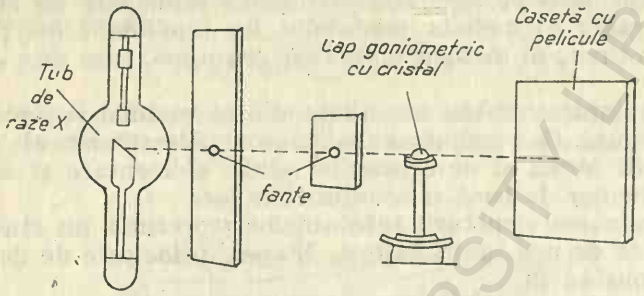


Fig. 28.III

integrală a unui maxim de difracţie obţinut cu metoda Laue are expresia

$$I_{hkl} = \frac{|A|^2}{V^2} \cdot \frac{\lambda^4}{2 \sin^2 \theta} \cdot \delta V. \qquad (89.III)$$

Din fasciculul policromatic se pot alege numai lungimile de undă care satisfac ecuaţiile Laue. Fiecare pată obţinută pe placa fotografică corespunde unei lungimi de undă determinate, reflectată de planele (*hkl*) [61].

Fasciculul de raze X cade perpendicular pe placa fotografică. Monocristalul este aşezat pe un stativ goniometric pentru a avea posibilitatea să i se varieze poziţia. Monocristalul trebuie să fie de obicei mic (0,1 mm^3 sau chiar mai mic).

Petele obţinute pe roentgenogramă sînt dispuse după elipse care trec prin pata centrală. Pata fiecărei dintre elipse se obţine în urma reflexiei de pe planele unei anumite zone, adică planele paralele cu o anumită direcţie. Aceste două caracteristici în dispunerea petelor se pot observa din figura 29.III.

Planele (140), (120), (340), (110) ale monocristalului aparţin unei zone a cărei axă coincide cu axa a_3; acestea dau împreună o reflexie, deoarece în fasciculul de raze există un grup de unde diferite ca lungime şi, prin urmare, pe peliculă se va obţine un şir de puncte dispuse în stînga petei centrale. Dimpotrivă, planele $(\bar{4}10)$, $(2\bar{1}0)$, $(4\bar{3}0)$, $(1\bar{1}0)$, aparţinătoare unei aceleiaşi zone, vor da reflexiile în dreapta petei centrale. Planele zonei a_2 nu vor da reflexii, deoarece ele sînt paralele cu fasciculul iniţial.

Deoarece monocristalul studiat are o reţea cubică şi direcţia fasciculului iniţial coincide cu axa de ordinul patru, această simetrie se păstrează şi în dispunerea petelor pe roentgenogramă.

Dacă axa zonei nu este perpendiculară pe direcția fasciculului inițial, pata se dispune nu pe o dreaptă, ci pe o elipsă, după cum se poate vedea din figura 30.III. Razele cad pe monocristalul a cărei axă de zonă este paralelă cu zz'. Dacă razele incidente formează cu axa de zonă un

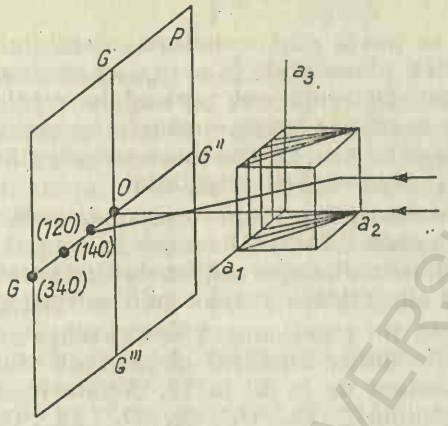


Fig. 29.III

unghi θ, atunci aceleași unghiuri le vor forma cu fiecare dintre planele zonei date. Planul EE este așezat paralel cu fasciculul inițial și de la el nu se produc reflexii, fasciculul căzînd în punctul D pe peliculă. Dacă acest plan se rotește în jurul axei zonei cu 90° în poziția $E'E'$, el va da reflexie în punctul R. Raza reflectată face unghiul θ cu axa de zonă.

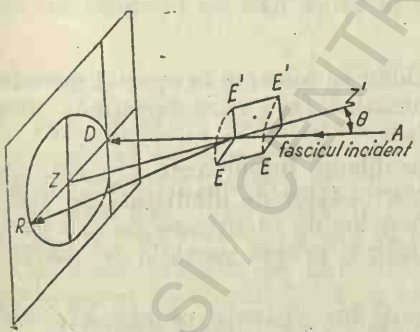


Fig. 30.III

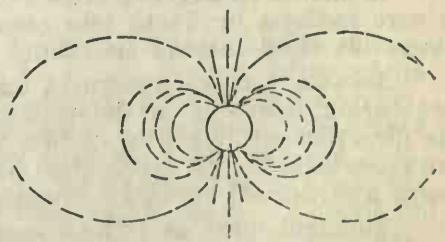


Fig. 31.III

Astfel în locul tuturor planelor zonei se poate examina unul care se rotește în jurul axei zonei; aceasta înseamnă că raza reflectată se rotește în jurul axei zonei sub unghiul θ. Prin urmare, razele reflectate se vor găsi pe o

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

suprafaţă conică a cărei intersecţie cu pelicula fotografică va da o elipsă. Dar, deoarece planele paralele cu axa zonei sînt discrete, figura de interferenţă este formată dintr-o serie de pete (fig. 31.III). Petele de interferenţă care se găsesc la intersecţia a două elipse aparţin în acelaşi timp la două zone. Această dispunere uşurează simţitor descifrarea roentgenogramelor.

Pentru ca să se poată găsi structura cristalului, mai întîi trebuie să se determine indicii planelor de la care s-au obţinut petele respective, fapt relativ complicat. Determinarea perioadelor reţelei este de asemenea greoaie, deoarece în acest caz nu se cunoaşte lungimea de undă, ceea ce face ca metoda să fie auxiliară, iar problema principală să fie determinarea axelor de simetrie şi a orientării cristalului.

Fiecare pată pe roentgenogramă corespunde reflexiei de la un sistem oarecare de plane cu indicii (*hkl*). Deoarece în timpul expunerii cristalul este fix, atunci simetria în dispunerea planelor în funcţie de raza incidentă duce la o dispunere simetrică a petelor pe roentgenogramă.

Razele Roentgen nu reacţionează la existenţa sau la absenţa centrului de simetrie, de aceea numărul claselor de simetrie selectate de roentgenografie se reduce de la 32 la 11. Aceste clase se numesc clase de simetrie Laue, şi anume C_i, C_{2h}, C_{3i}, C_{6h}, D_{3d}, D_{6h}, C_{4h}, V_h, D_{4h}, T_h, O_h.

Cu ajutorul unui şir de expuneri ale cristalului orientat în diferite direcţii, din imaginea de interferenţă obţinută se poate stabili simetria sa. Analiza elementelor de simetrie a petelor pe roentgenogramă dă posibilitatea să se cuprindă cristalul într-unul din cele şapte sisteme cristalografice. În afară de aceasta, cunoaşterea direcţiei axei de simetrie permite să se determine axele de coordonate ale cristalului dat, rezultat foarte important în studiul său ulterior.

1.3.2. Metoda cristalului rotitor

În analiza roentgenografică a cristalelor se folosesc în special metode în care radiaţia incidentă este monocromatică (sau caracteristică), una dintre ele fiind metoda cristalului rotitor.

Aceasta permite rezolvarea unor probleme importante din analiza structurală, cum sînt : a) determinarea perioadelor de identitate pe diferite direcţii cristaline şi în speţă a perioadelor de identitate pe cele trei axe cristalografice ale cristalului ; b) stabilirea grupei spaţiale de apartenenţă a structurii cristaline investigate.

Numărul mare de reflexii care pot fi înregistrate pe această cale oferă posibilitatea să se obţină printr-un astfel de studiu complexul întreg de informaţii relative la cunoaşterea structurii cristaline.

Se poate calcula şi în acest caz intensitatea maximelor de difracţie. Astfel, dacă se ia un sistem de referinţă (*Oxyz*) în care axa x coincide cu axa de rotaţie, iar planul xOy cuprinde direcţia fasciculului incident,

notînd cu Φ unghiul format de fasciculul reflectat de planele (hkl) cu planul xOz, atunci intensitatea integrală va fi dată de relația

$$I_{hkl} = \frac{|A|^2}{V^2}\left(\sin 2\theta\right)^{-1} \frac{\lambda^3}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2\Phi}{\sin^2 2\theta}}} \cdot \delta V, \qquad (90.III)$$

unde V, δV, λ și θ au semnificația cunoscută.

La metoda cristalului rotitor se disting în general două variante experimentale prin modul în care se realizează distribuția geometrică a maximelor de difracție înregistrate și delimitează domeniul lor de utilizare. În ambele cazuri, cristalul studiat execută o mișcare de rotație sau de oscilație în jurul unei axe normale pe fasciculul incident, iar filmul care înregistrează imaginea în prima variantă rămîne în repaus. În a doua variantă, filmul fotografic execută o mișcare de translație de-a lungul unei direcții paralele cu axa de rotație a cristalului sau o mișcare de rotație în jurul unei axe paralele cu aceasta.

Imaginile obținute pe pelicula fotografică în cadrul acestei metode se numesc roentgenograme de rotație.

Razele reflectate de pe cristalul rotitor ajung fie pe o peliculă plană, așezată perpendicular pe direcția fasciculului inițial, fie pe o peliculă de formă cilindrică, a cărei axă coincide cu axa de rotație. În primul caz, petele se dispun după linii (hiperbole), în cazul al doilea ele vor fi drepte. Obținerea acestor pete se poate explica prin aceea că se dispune cristalul în așa fel încît una dintre axele principale este paralelă cu axa de rotație, care e perpendiculară pe fasciculul incident. Prin rotația monocristalului, fasciculul incident își schimbă unghiul față de oricare dreaptă atomică. O rază oarecare care dă reflexia pe peliculă trebuie să se găsească pe generatoarea conului, care este coaxial cu axa de rotație. Conurile a căror axe coincid cu axa de rotație satisfac ecuația

$$c \cos\gamma = l\lambda, \qquad (91.III)$$

unde c este distanța dintre atomi pe axa de rotație, iar l un număr întreg. În dependență de valoarea lui l ($l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$) se pot obține oricîte conuri. Intersecția acestora cu cilindrul camerei de difracție vor da circumferințe, care dau după desfășurarea cilindrului o familie de linii drepte paralele (fig. 32.III); linia din mijloc se numește ecuatorială sau nulă, față de care celelalte se numerotează în ordine pozitivă și negativă. Fiecare punct de interferență pe aceste linii corespunde la o reflexie de pe un plan determinat (hkl) și, dacă monocristalul se rotește în jurul axei a_3, atunci toate petele pe linia nulă vor avea $l = 0$, pe prima $l = 1$ etc.

Se poate vedea ușor (fig. 33.III) că, prin rotirea monocristalului în jurul axei, unghiul dintre fasciculele razelor reflectate și normala la planul dat se schimbă continuu. Cînd acest unghi trece prin valoarea $90° - \theta$, imediat apare fasciculul de difracție.

În cazul general, fiecare plan dă pe pelicula fotografică patru pete, deoarece el, normal trece prin patru poziţii diferite, fiecare dintre acestea formînd cu fasciculul iniţial unghiul $90° - \theta$. În figura 33.III este prezentat planul de reflexie, a cărei normală este îndreptată în sus spre dreapta. El dă pata *1*. Dar reflexie se produce şi prin poziţia simetrică a normalei

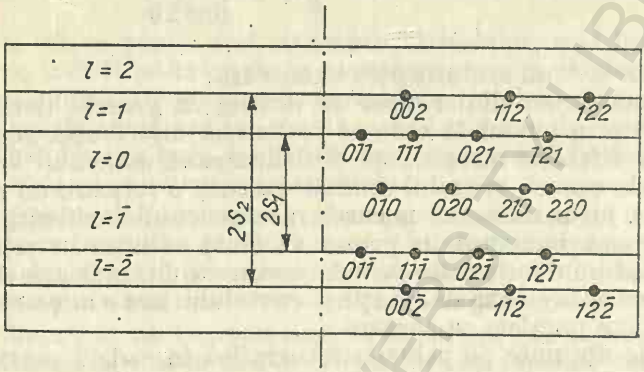


Fig. 32.III

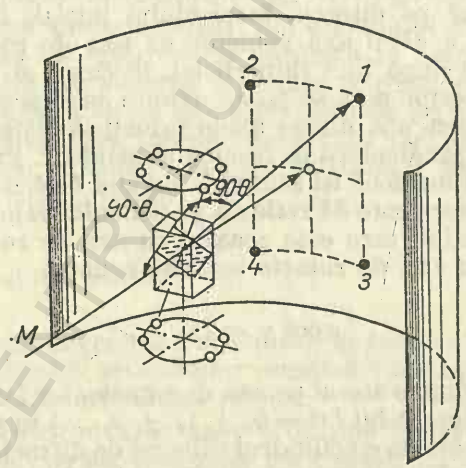


Fig. 33.III

în stînga fasciculului, care dă pata *2*; la fel se obţin petele *3* şi *4*. Dacă planul este perpendicular pe axa de rotaţie, atunci nu are loc reflexia, iar dacă planul este paralel cu axa de rotaţie, petele *1*, *3* şi *2*, *4* se contopesc două cîte două, fapt care duce la apariţia numai a două pete.

În roentgenogramele de rotaţie, prin măsurarea distanţei $2S$ (fig. 32.III), egală cu distanţa dintre liniile paralele identice, cunoscînd diametrul cilindrului $2R$ pe care s-a aşezat pelicula fotografică şi lungimea de

undă λ a radiației incidente monocromatice, se poate ușor determina perioada de identitate H de-a lungul axei de rotație din formula

$$H \cos \alpha = n\lambda, \tag{92.III}$$

unde $\alpha = 90° - \mu$. După cum se vede din figura 34.III, $\operatorname{tg}\mu = S_n/R$, deci

$$H_{[uvw]} = \frac{n\lambda}{\sin \mu_n}, \tag{93.III}$$

unde n este numărul liniei paralele, iar u, v, w indicii axei cristalografice în jurul căreia s-a efectuat oscilația sau rotația monocristalului și de-a lungul căreia se determină perioada de identitate.

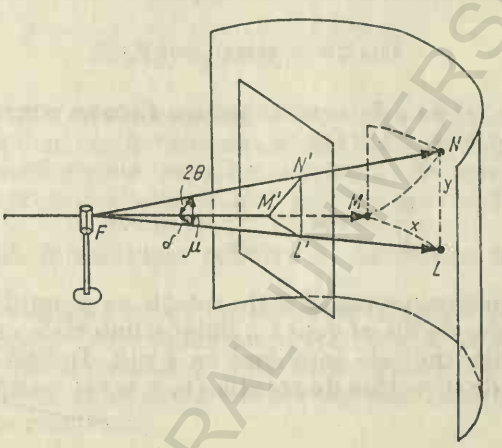


Fig. 34. III

Dacă clișeele roentgenogramelor cu cristal rotitor s-au efectuat pentru toate trei axele de coordonate, atunci se pot determina perioadele de identitate pe toate cele trei direcții, a_1, a_2 și a_3, și de aici dimensiunile celulei elementare a monocristalului.

Înainte de a găsi perioadele de identitate este necesară stabilirea direcțiilor axelor de coordonate ale cristalului, fapt care se realizează cu ajutorul metodei Laue.

Pentru determinarea dimensiunilor celulei elementare (rețelei) a sistemului cubic, este suficientă o roentgenogramă de rotație în jurul direcției [100], pentru sistemele hexagonal și tetragonal două roentgenograme în jurul direcțiilor [100] și [001], iar pentru celelalte sisteme trei roentgenograme în jurul direcțiilor [100], [010], [001].

Determinînd perioadele de identitate pe alte direcții importante în cristal (în afara axelor), se poate preciza structura celulei elementare.

Astfel, de exemplu, dacă prin rotaţia cubului de-a lungul diagonalei sale se obţine perioada de identitate egală cu jumătatea ei, rezultă că celula este centrată. Dacă cristalul se roteşte în jurul direcţiei [110], se poate vedea dacă reţeaua este centrată pe feţe sau nu.

Dacă roentgenograma de rotaţie în jurul diagonalei se obţine greu, atunci se procedează astfel : din roentgenograma de rotaţie în jurul axelor principale se determină planele reţelei spaţiale de la care s-au obţinut maximele de interferenţă, adică se procedează la indexare.

Indexarea constă în selecţionarea indicilor simpli întregi (*hkl*) care respectă ecuaţia Bragg. În particular, pentru sistemul cubic este dată de relaţia (63.III).

Unghiul θ se determină experimental. Dacă pelicula este aşezată pe un cilindru coaxial cu axa de rotaţie a obiectului şi perpendicular pe această axă cade fasciculul de raze X, unghiul θ se calculează din formula

$$\cos 2\theta = \cos \mu_n \cos \delta. \tag{94.III}$$

Unghiurile μ_n şi δ se determină pentru fiecare punct de interferenţă din valorile x şi y (fig. 34.III) :

$$\frac{x}{R} = \cos \delta; \quad \frac{y}{R} = \operatorname{tg} \mu_n. \tag{95.III}$$

Indexarea roentgenogramelor de rotaţie se simplifică simţitor prin aceea că toate petele de interferenţă a liniei ecuatoriale au al treilea indice nul; pe prima linie, indicele este egal cu *1* etc. Indicii (*hkl*) ai planelor reţelei sînt legaţi de direcţiile de rotaţie [*u*, *v*, *w*] şi de numărul *n* al liniei prin relaţia

$$uh + vk + wl = n. \tag{96.III}$$

Totuşi, indexarea roentgenogramelor cristalelor din sistemele triclinic şi chiar monoclinic este o operaţie foarte complicată. Există o serie de metode de indexare speciale.

Indicii atribuiţi maximelor de interferenţă permit să se facă o privire mai detaliată a structurii reţelei atomice. Astfel, de exemplu, dacă în reflexie participă plane a căror sumă a indicilor este un număr par, aceasta poate fi o reţea centrată în volum. Dacă în reflexie participă plane la care toţi indicii sînt număr par sau impar, atunci reţeaua va fi centrată pe feţe.

Analog se determină şi grupele spaţiale (una din cele 230 de grupe). Indicii obţinuţi ca rezultat al studiului roentgenogramelor se confruntă cu tabele speciale de extincţie a interferenţei. În aceste tabele, pentru fiecare grupă spaţială se dau indicii care trebuie să lipsească ca urmare a deplasării fazei, condiţionată de simetria grupei spaţiale respective.

Pe această cale se poate determina și conținutul celulei elementare, adică numărul de atomi sau de molecule care aparțin la o celulă. Pentru aceasta este necesar să se cunoască greutatea specifică a substanței, și atunci numărul atomilor se determină din relația

$$\rho = \frac{NAP_H}{V}, \qquad (97.III)$$

unde N este numărul moleculelor în celulă, A masa moleculară, P_H greutatea atomului de hidrogen și V volumul celulei elementare.

Spre exemplu, dacă se calculează numărul moleculelor în celula $FeAl_3$, densitatea lui fiind $\rho = 3{,}78$ g/cm^3, se obține

$$N = \frac{V}{P_H(A_{Fe} + 3A_{Al})} = 100{,}5. \qquad (98.III)$$

Numărul moleculelor în celulă este deci 100, iar al atomilor 400.

Este mai complicat de determinat repartizarea spațială a atomilor, adică de a găsi coordonatele atomilor de bază. Această problemă se rezolvă pe calea determinării mărimii intensității de interferență în felul următor:

— se determină intensitatea relativă a maximelor de interferență experimentale;

— se atribuie atomilor o poziție oarecare în spațiu și se calculează (ținînd cont de condițiile experimentale) care trebuie să fie intensitatea relativă de interferență la o astfel de repartizare a atomilor.

Dacă intensitatea calculată coincide cu cea determinată experimental, problema e rezolvată.

1.3.3. Metoda pulberilor cristaline

În principiu, această metodă se bazează pe obținerea imaginilor de difracție prin trecerea unui fascicul de raze X printr-o probă policristalină.

Metoda pulberilor poate da informații cu privire la simetria structurii cristaline. Astfel se pot determina mărimile parametrilor care definesc celula elementară. Distribuția liniilor de difracție în imaginea obținută permite identificarea sistemului cristalin căruia îi aparține proba studiată. Pe de altă parte, această metodă permite determinarea tensiunilor interne în probă și reprezintă un procedeu pentru determinarea și identificarea numărului de defecte prezente în structura cristalină. Din studierea imaginilor de difracție se pot identifica substanțele prezente în probă, fiecare substanță avînd o structură cristalină, deci o imagine de difracție distinctă.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul metodei pulberilor cristaline, intensitatea integrală a unui maxim de difracţie este dată de expresia

$$I_{hkl} = \frac{|A|^2}{V^2} \frac{\lambda^3}{4 \sin \theta}, \qquad (99.III)$$

Razele reflectate de mulţimea planelor din cristale care satisfac condiţia Bragg sînt distribuite pe un con a cărui semideschidere este 2θ şi a cărui axă coincide cu direcţia de propagare a fasciculului incident. Intensitatea integrală, care rezultă din relaţia (99.III), exprimă cantitatea de radiaţie înregistrată de un detector plan virtual, perpendicular pe direcţia iniţială. Dat fiind că măsurarea intensităţii maximelor de difracţie se efectuează curent pe segmente ale circumferinţei (intersecţia conului cu planul detectorului virtual), este utilă exprimarea intensităţii integrale pe unitatea de lungime a acestei circumferinţe :

$$I'_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{2\pi R \sin 2\theta} = \frac{1}{2\pi R} \frac{|A|^2}{V^2} \cdot \frac{\lambda^3}{8 \sin^2 \theta \cos \theta}. \qquad (100.III)$$

Particularităţile metodicii pulberilor constau în următoarele : fasciculul de raze monocromatic cade asupra unui eşantion de formă de obicei cilindrică şi cu un diametru de 0,2—0,8 mm. Tabloul de difracţie obţinut constă dintr-o serie de linii circulare, fiecare linie fiind rezultatul reflexiei de pe o serie determinată de plane atomice paralele, aşezate relativ unul faţă de altul la distanţa d_{hkl}.

Şi această metodă are mai multe variante, deosebindu-se una de alta numai prin modalitatea de fixare a imaginii de interferenţă. Toate aceste variante au însă o serie de elemente principale comune : un sistem de diafragme, suportul obiectului şi suportul peliculei.

1.3.3.1. *Metoda Debye-Scherrer.* Metoda cea mai răspîndită este metoda Debye-Scherrer. În figura 35.III este dată schema de principiu a montajului experimental. În cazul unei probe fixe, numai 0,1—10% din cristalite participă la formarea maximelor de difracţie. Rotirea probei, operaţie care în această metodă este posibilă, conduce la creşterea procentului de cristalite care participă la difracţie pînă la 34%.

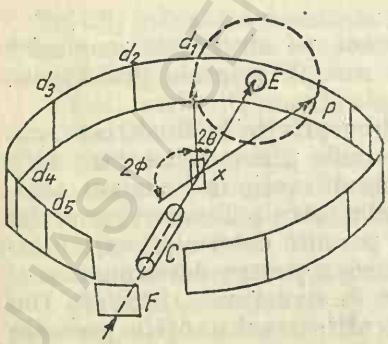


Fig. 35.III

Metoda permite în mod practic să se înregistreze toate maximele de difracţie date de probă. Lărgimea liniei de difracţie este determinată atît de proprietăţile structurale ale probei studiate, cît şi de geometria montajului experimental.

Lărgimea liniei datorită montajului experimental scade o dată cu creşterea unghiului de împrăştiere, valoarea minimă fiind obţinută pentru unghiul de 180°. Notînd cu r raza camerei de difracţie, cu D distanţa de la fanta de intrare a colimatorului la centrul camerei de difracţie, cu S lărgimea fantei şi cu 2θ unghiul de alunecare, atunci lărgimea totală a liniei de difracţie este

$$\Delta = \frac{1}{D}\,[S + 2r\,(1 + \cos 2\theta)]. \qquad (101.III)$$

În funcţie de aceşti factori se poate optimiza rezoluţia şi luminozitatea unei camere Debye-Scherrer. Cristalitele trebuie să aibă dimensiuni cuprinse între 10μ la probe fixe şi mai mici la cele rotitoare.

Un rol esenţial în confecţionarea probei îl joacă coeficientul liniar de absorbţie al materialului studiat pentru radiaţia X caracteristică folosită. Din acest punct de vedere raza optimă a probei cilindrice trebuie să fie egală cu inversul coeficientului liniar de absorbţie, suficient de mic, astfel încît condiţia amintită să fie respectată pentru proba considerată în totalitatea ei.

1.3.3.2. *Metoda Seeman-Bohlin.* O altă metodă de lucru este metoda de focalizare concepută de Seeman şi Bohlin. Dacă se ia un cerc de rază R şi o probă policristalină distribuită pe o regiune A, B, C, a acestui cerc (fig. 36.III), un izvor monocromatic punctual S aşezat pe cerc va

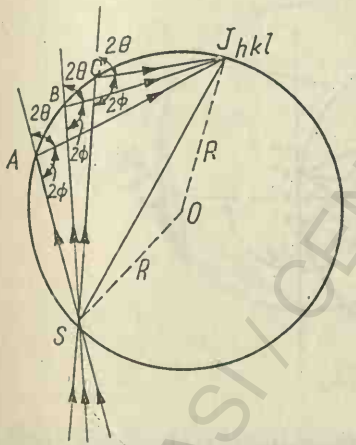


Fig. 36.III

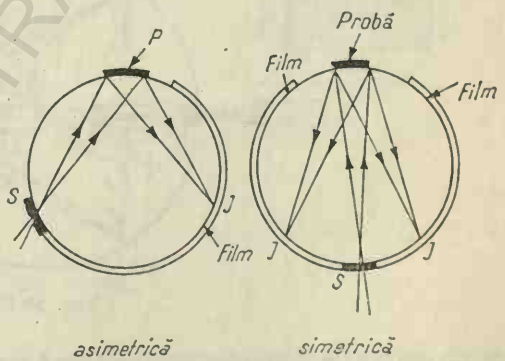


Fig. 37.III

produce imaginea sursei obţinute prin reflectarea radiaţiei produse de ea pe planele cristaline de indici (hkl), tot pe cerc într-un punct J_{hkl}. Diferitelor familii de plane cristaline din proba studiată le vor corespunde

diferite imagini J_{hkl}, obținute prin focalizarea pe cerc a radiației produse de S de către planele cristaline considerate. Camera de difracție în care se realizează acest principiu optic de obținere a maximelor de difracție, numită cameră de difracție Seeman-Bohlin, poate fi construită pentru două variante de lucru : simetrică și asimetrică, după cum maximele de difracție sînt distribuite de ambele părți ale axei fasciculului de raze X incident sau numai de o parte a acestei axe (fig. 37.III). Înregistrarea maximului de difracție se efectuează cu un film fotografic, așezat pe circumferința camerei de difracție.

Sursa de radiații poate fi constituită de un tub de raze X, a cărui radiație este filtrată pentru a putea obține eliminarea practică a componentei K_β.

Pentru respectarea riguroasă a condițiilor optice care cer folosirea unui izvor de radiații punctual și monocromatic, între sursa de radia-

Fig. 38.III

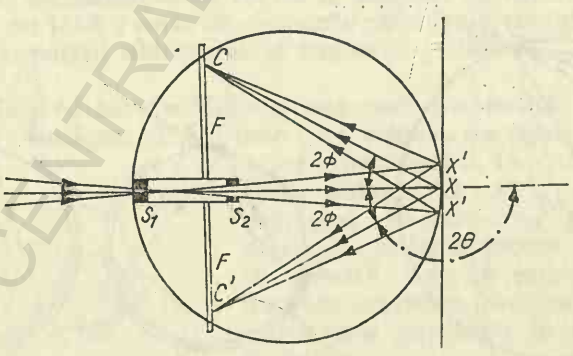


Fig. 39.III

ții și camera de difracție se montează un monocromator cu cristal curb; în acest mod, sursa de radiații pentru camera de difracție este imaginea monocromatică a sursei de raze X, dată de cristalul monocromator (fig. 38.III).

Avantajul camerelor de difracție cu focalizare constă în aceea că ele permit și înregistrarea maximelor de difracție corespunzătoare unghiu-

rilor Bragg foarte mari; în montajul electric, ele permit de asemenea măsurarea destul de exactă a distanțelor d_{hkl}, deoarece profilul liniilor de difracție este mai bine definit decît în metoda Debye-Scherrer.

Dezavantajele metodei de focalizare constau, pe de o parte, în necesitatea asigurării unei granulații destul de mici a probei (sub 5μ), deoarece în acest montaj de obicei proba este fixă și, pe de altă parte, în imposibilitatea practică de a obține imagini de difracție complete (se obțin fie maxime de difracție pentru unghiuri relativ mici la montajul simetric, fie mari la cel asimetric).

Pentru înregistrarea maximelor de difracție corespunzătoare unghiurilor mari de împrăștiere, într-un montaj simetric se poate folosi metoda reflexiei înapoi (fig. 39.III), întrebuințată ca procedeu de determinare exactă a constantelor rețelei cristaline.

1.3.3.3. *Difractometria de raze X.* O altă tehnică de lucru folosită în studiul structurii pulberilor cristaline este aceea a difractometriei de raze X.

În principiu, un difractometru de raze X pentru studiul pulberilor cristaline are schema optică a unei camere de difracție Seeman-Bohlin în montaj asimetric. Înregistrarea maximelor de difracție se face cu un contor Geiger-Müller ce se deplasează pe circumferința pe care era înfășurat filmul în tehnica descrisă anterior. În cazul difractometrului de raze X, distanța obiect-detector este constantă. Astfel, obiectul curb este substituit cu un obiect plan antrenat de o mișcare de rotație o dată cu detectorul în jurul unei axe comune, viteza de rotație a detectorului

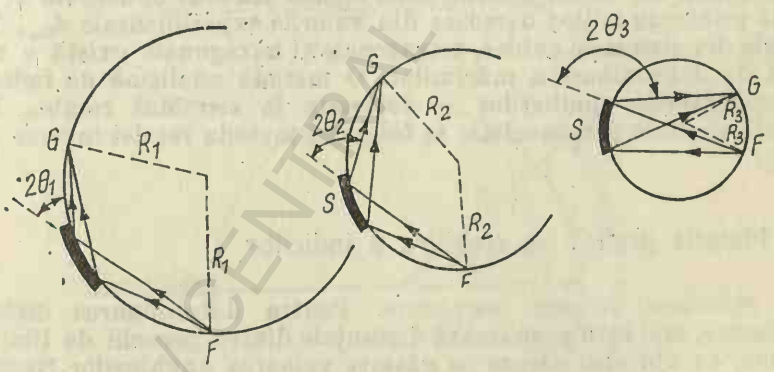


Fig. 40.III

fiind de două ori mai mare decît aceea a probei. Dacă sursa de radiație este fixă în spațiu, atunci mișcarea simultană a probei și a detectorului este echivalentă cu variația cercului de focalizare (fig. 40.III). Domeniul unghiular de 2θ care poate fi acoperit cu această metodă de înregistrare a maximelor de difracție este cuprins între 0 și 165°. Necesitatea de focalizare pentru această metodă duce la folosirea unor colimatoare spe-

ciale (Saller, care limitează divergenţa orizontală a fasciculului de raze X la 1,5°, iar cea verticală la 3°). Această metodă introduce o serie de abateri de la poziţia şi lărgimea corectă a maximelor de difracţie şi care se ia de obicei în considerare. Ilustrarea modului în care factorii instrumentali deformează linia de difracţie este redată în figura 41.III, unde punctul 0 este poziţia corectă a maximului de difracţie, iar $g(\varepsilon)$ distribuţia intensităţii. Aici prin ε s-a notat diferenţa $2(\theta-\theta_0)$, 2θ fiind unghiul de împrăştiere în vecinătatea maximului curbei de difracţie, iar $2\theta_0$ unghiul de împrăştiere corespunzător maximului acestei curbe.

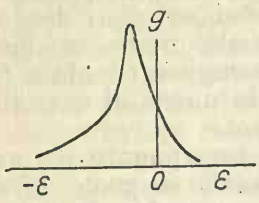


Fig. 41.III

1.4. *Descifrarea roentgenogramelor pulberilor*

În interpretarea roentgenogramelor pulberilor este necesară identificarea tuturor reflexiilor. Prin intermediul măsurării unghiurilor formate de perechile de linii pe roentgenograma pulberii, se pot determina distanţele interplanare a cristalitelor. În afară de aceasta, distanţele interplanare sînt funcţii de constantele celulei a_i, de unghiurile dintre axele celulei α_{ij} şi de indicii planelor de reflexie (hkl). Dacă dimensiunile reţelei sînt cunoscute, se poate determina d_{hkl} şi se compară cu valorile măsurate. De obicei dimensiunile celulei nu sînt cunoscute şi se determină printr-un mijloc oarecare din valorile experimentale d_{hkl}. Pentru cristalele din sistemele cubice, tetragonale şi hexagonale există o metodă grafică de determinare a mărimilor. O metodă analitică de indexare a roentgenogramelor pulberilor se foloseşte la sistemul rombic. Pentru sistemele triclinic şi monoclinic se foloseşte metoda reţelei inverse si altele [62].

1.4.1. Metoda grafică de stabilire a indicilor

1.4.1.1. *Măsurarea distanţei interplanare.* Pentru determinarea distanţelor interplanare, mai întîi se măsoară distanţele dintre perechi de linii (arce) simetrice, cu ajutorul cărora se găseşte valoarea unghiurilor Bragg. Din relaţia Bragg apoi se poate determina d_{hkl} pentru familiile de plane care provoacă apariţia liniilor.

Distanţa dintre linii se determină comod cu negatoscopul (fig. 42.III). Acest aparat permite observarea peliculei fotografice în transparenţă şi măsurarea cu ajutorul unei rigle cu vernier distanţele liniare dintre diferitele linii. Citirea se face cu o precizie de 0,1 mm, deplasînd reticulul vernierului pînă la mijlocul fiecărei linii pentru fiecare pereche corespunzătoare de linii. În acest sens se construieşte o tabelă a rezultatelor

Tabela 3.III

Numărul liniei	x_2	x_1	Control $x_2 + x_1$	Lungimea arcului $S = x_2 - x_1$	Corecție $\frac{p}{100} \cdot S$	Lungimea arcului corectată S'	$\theta = \frac{S'}{2}$	$\sin\theta$	$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$	$Q = \frac{1}{d^2}$	hkl

ca în tabela 3.III. Dependența unghiului de difracție θ de distanța măsurată S între linii este dată în figura 43.III, astfel că

$$4\theta = \frac{S}{R}, \quad \theta = \left(\frac{1}{4R}\right) S \text{ radiani.} \qquad (102.III)$$

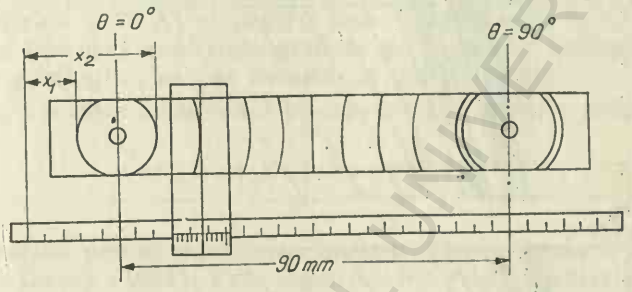


Fig. 42.III

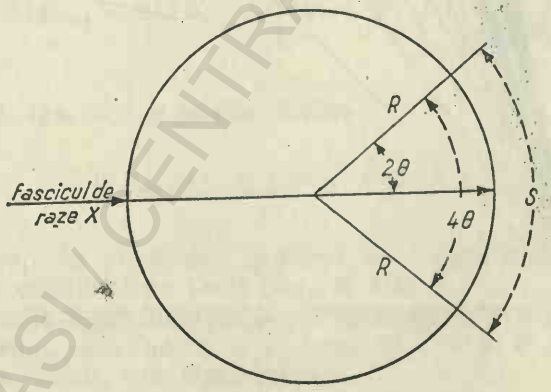


Fig. 43.III

De obicei R și S se măsoară în milimetri (valoarea S este $S = x_2 - x_1$), apoi se determină poziția punctelor corespunzătoare unghiurilor 0 și 90°,

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru care se ia o pereche de linii simetrice la fiecare orificiu în peliculă şi se împarte la doi suma valorilor coordonatelor pentru fiecare pereche. Distanţa dintre aceste două puncte trebuie să fie 90 mm pentru camera cu diametrul de 57,26 mm sau 180 mm pentru camera cu diametrul de 114,6 mm. Dacă distanţa diferă de 90 mm cu $p\%$, atunci fiecare valoare S se corectează cu $S\ p/100$, deci

$$\theta = \left(\frac{180}{\pi} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{\pi}{180}\right) S' = \frac{S'}{4} \text{ grade.} \qquad (103.III)$$

Celelalte coloane ale tabelului sînt necesare pentru calculul lui d.

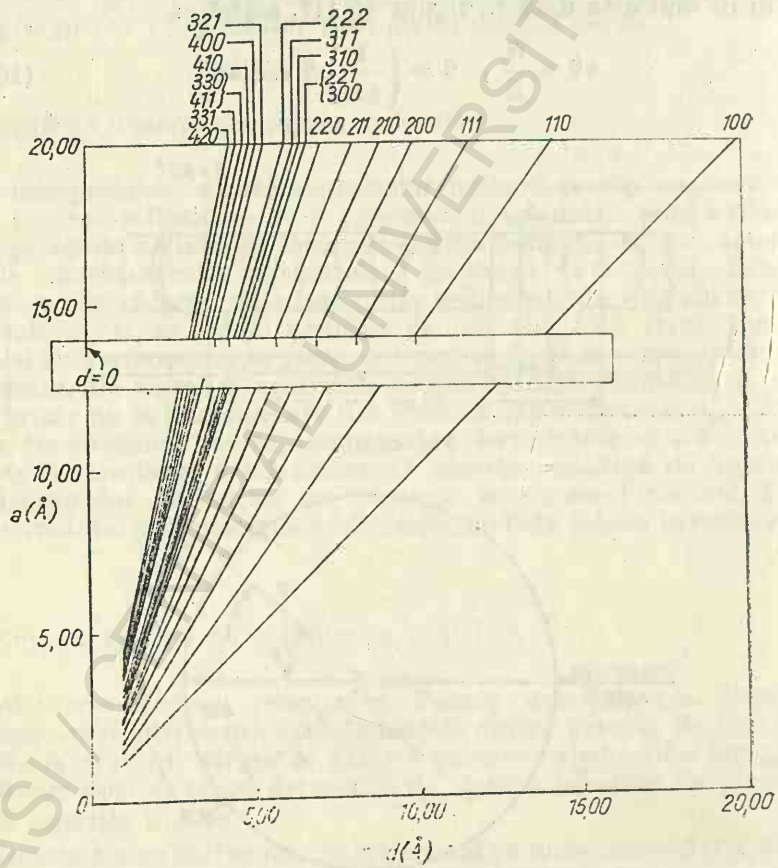


Fig. 44.III

1.4.1.2. *Indexarea roentgenogramelor pulberilor cu un sistem cristalin cunoscut.* Dacă într-o analiză roentgenografică unul dintre componenţii probei

este cunoscut, atunci vor trebui determinate toate reflexiile acestui component pentru a le separa de celelalte. În acest caz se calculează din ecuația corespunzătoare toate valorile lui d (legate de indicii hkl) pentru sistemul cristalografic dat și se compară cu valoarea d găsită experimental. Același lucru se poate rezolva prin folosirea graficelor.

Pentru *rețeaua cubică* la care nu se cunoaște celula, se cunoaște relația

$$d_{hkl} = a_1 (h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}, \qquad (104.III)$$

unde h, k, l sînt numere întregi, iar a_1 este parametrul celulei elementare.

Sistemele distanțelor interplanare a cristalelor cubice se deosebesc unul de altul numai prin proporții. De aceea se poate realiza indexarea roentgenogramelor cristalelor cubice construind graficul dependenței $a_1 = f(d)$ conform relației (104.III) pentru toate valorile posibile a (de exemplu între 0 și 20 Å) și pentru toate combinațiile h, k, l (fig. 44.III). De aici, cu ajutorul unei rigle gradate pe care sînt indicate valorile lui d la scara graficului, se pot determina indicii (hkl).

Pentru o *rețea tetragonală* la care nu se cunoaște celula

$$d_{hkl} = [(h^2 + k^2)a_1^{-2} + l^2 a_3^{-2}]^{-1/2}, \qquad (105.III)$$

metoda grafică pentru indexarea acestui tip de rețele a fost elaborată de Hull și Davey (1921). Prin logaritmarea relației anterioare

$$2 \lg d_{hkl} = 2 \lg a_1 - \lg \left[(h^2 + k^2) + l^2 \frac{1}{a^2_3/a^2_1} \right], \qquad (106.III)$$

pentru $a_1 = 1$, $\lg a_1 = 0$ și relația devine

$$2 \lg d_{hkl} = - \lg [(h^2 + k^2) + l^2 C^{-2}], \qquad (107.III)$$

unde $C = a_3/a_1$. În acest caz, graficul va ilustra dependența $C = f(d)$ pentru toate combinațiile (hkl) (fig. 45.III.)

Pentru același tip de rețea se pot întrebuința atît graficele construite de Bjurstrom, care indică dependența $h^2 + k^2$ și l^2 de a_3/a_1, cît și o variantă a lui Bunn, sau Harrington.

Pentru *sistemul hexagonal*, expresia distanței d_{hkl} este

$$d_{hkl} = \left[\frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a_1^2} + \frac{l^2}{a_3^2} \right]^{-1/2}. \qquad (108.III)$$

Între relaţiile pentru sistemele tetragonal şi hexagonal fiind oarecare analogie, graficele construite pentru sistemul tetragonal pot fi adoptate şi în acest caz.

În aceeaşi ordine de idei, se poate aminti şi de sistemul romboedric, analog cu cel hexagonal.

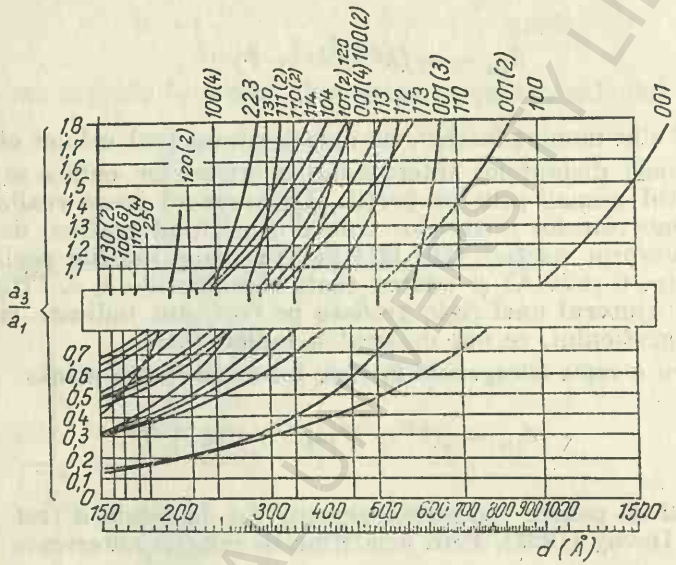


Fig. 45.III

1.4.2. Metoda analitică de indexare a roentgenogramelor

Această metodă se foloseşte în special pentru sistemele rombice, dar ea este aplicabilă şi la sistemele cubice, tetragonale etc. analizate anterior, dar este mai greoaie decît metoda grafică expusă. Totuşi, pentru completitudine ea se prezintă şi pentru aceste sisteme.

1.4.2.1. *Sistemul cubic.* Ecuaţia (104.III) se mai poate scrie

$$(h^2 + k^2 + l^2)\, d^2_{hkl} = a_1^2\,, \qquad (109.III)$$

unde h, k, l sînt numere întregi. Pentru a găsi indicii potriviţi pentru linii, distanţele obţinute d^2 se pot înmulţi succesiv cu numerele 1, 2, 3,... etc. Dacă toate produsele vor avea aceeaşi valoare, atunci planelor li se pot atribui indicii corespunzători.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ IAŞI

Fie $Sd_{hkl}^2 = a^2$, unde $S = h^2 + k^2 + l^2$; atunci

$$
\begin{aligned}
1 \cdot d_{100}^2 &= a_1^2, \quad \text{fiindcă } 1 = 1^2 + 0^2 + 0^2,\\
2 \cdot d_{110}^2 &= a_1^2, \quad \text{„} \quad 2 = 1^2 + 1^2 + 0^2,\\
3 \cdot d_{111}^2 &= a_1^2, \quad \text{„} \quad 3 = 1^2 + 1^2 + 1^2,\\
4 \cdot d_{200}^2 &= a_1^2, \quad \text{„} \quad 4 = 2^2 + 0^2 + 0^2,\\
5 \cdot d_{210}^2 &= a_1^2, \quad \text{„} \quad 5 = 2^2 + 1^2 + 0^2 \text{ etc.}
\end{aligned}
$$

Am văzut că unele valori $h^2 + k^2 + l^2$ pot lipsi conform regulilor de selecție sau uneori pur întîmplător, ori datorită deosebirilor de simetrie. În plus, unele numere întregi nu se pot exprima ca suma pătratelor a trei numere întregi, ca, de exemplu, 7, 15, 23 etc. și în general numere de forma $4^p(8q + 7)$. Valorile posibile într-un anumit interval pentru $h^2 + k^2 + l^2$ sînt date în tabele. Metoda de mai sus de stabilire a indicilor se poate simplifica scriind relația (109.III) sub forma

$$a_1^2 \, d_{hkl}^{-2} = h^2 + k^2 + l^2. \tag{110.III}$$

Problema se reduce numai la a lua asemenea valori pentru a_1^2 încît raportul a_1^2/d^2 pentru toate liniile să fie numere întregi, ceea ce se poate face foarte simplu cu ajutorul riglei de calcul.

În practică se poate întîmpla ca aceste mărimi numai aproximativ să fie numere întregi, ca, de exemplu, 0,95; 1,04 etc.

1.4.2.2. *Sistemul tetragonal.* Analog sistemului cubic, relația (105.III) pentru $l = 0$ devine

$$d_{hk0}^2 = a_1^2 \, (h^2 + k^2)^{-1} \tag{111.III}$$

și, prin urmare, pentru planele de forma $(hk0)$ se procedează după modelul descris la sistemul cubic:

$$
\begin{aligned}
1 \cdot d_{100}^2 &= a_1^2, \quad \text{fiindcă } 1 = 1^2 + 0^2,\\
2 \cdot d_{110}^2 &= a_1^2, \quad \text{„} \quad 2 = 1^2 + 1^2,\\
4 \cdot d_{200}^2 &= a_1^2, \quad \text{„} \quad 4 = 2^2 + 0^2 \text{ etc.}
\end{aligned}
$$

Dacă se pot obține valori d_{hkl} care să satisfacă aceste condiții, atunci se poate determina valoarea lui a_1. Cunoscînd a_1 din relația de definiție a lui d, se poate determina parametrul a_3 și, în consecință, se pot stabili indicii pentru restul liniilor.

1.4.2.3. *Sistemul hexagonal.* Procedeul analitic este analog cu cel descris pentru sistemul tetragonal. Astfel, dacă $l = 0$, atunci

$$d_{hk0}^2 = \frac{3}{4} \, a_1^2 \, (h^2 + hk + k^2)^{-1}, \tag{112.III}$$

care se poate utiliza pentru determinarea lui a_1. După aceea se poate determina a_3 din relaţia

$$d_{hkl}^2 = \left[\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3\,a_1^2} + \frac{l^2}{a_3^2}\right]^{-1}. \qquad (113.III)$$

Expresia distanţei interplanare pentru cristalele sistemului romboedric este mult mai complicată pentru a se utiliza nemijlocit. Însă relaţiile de mai sus se pot aplica pentru stabilirea indicilor roentgenogramelor cristalelor romboedrice.

1.4.2.4. *Sistemul rombic. Metoda Hesse şi Lipson.* Pentru indexarea roentgenogramelor provenite de la compuşii cristalini ai singoniei rombice, Hesse şi Lipson, prin metoda analitică, utilizînd expresia distanţei interplanare în funcţie de parametrii reţelei:

$$d_{hkl}^2 = (h^2 a_1^{-2} + k^2 a_2^{-2} + l^2 a_3^{-2})^{-1}, \qquad (114.III)$$

cît şi cea rezultată din relaţia lui Bragg:

$$d_{hkl}^2 = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta_{hkl}}, \qquad (115.III)$$

au stabilit forma pătratică

$$4\lambda^{-2} \sin^2 \theta_{hkl} = d_{hkl}^{-2} = h^2 a_1^{-2} + k^2 a_2^{-2} + l^2 a_3^{-2}, \qquad (116.III)$$

care în final devine

$$\sin^2 \theta_{hkl} = h^2 \frac{\lambda^2}{4a_1^2} + k^2 \frac{\lambda^2}{4a_2^2} + l^2 \frac{\lambda^2}{4a_3^2} = h^2 A + k^2 B + l^2 C, \qquad (117.III)$$

unde $A = \lambda^2/4a_1^2$; $B = \lambda^2/4a_2^2$; $C = \lambda^2/4a_3^2$.
Din ultima relaţie rezultă succesiv expresiile

$$\sin^2 \theta_{h00} = h^2 A; \qquad \sin^2 \theta_{0k0}^{05} = k^2 B \qquad (118.III)$$

şi deci

$$\sin^2 \theta_{h00} + \sin^2 \theta_{0k0} = h^2 A + k^2 B \qquad (119.III)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În acest caz, pe baza expresiilor (118.III) și (119.III) rezultă relațiile de tipul

$$\sin^2\theta_{h_1k_10} = \sin^2\theta_{h_100} + \sin^2\theta_{0k_10}, \qquad (120.III)$$

$$\sin^2\theta_{h_1k_1l_1} = \sin^2\theta_{00l_1} + \sin^2\theta_{h_1k_10},$$

$$\sin^2\theta_{h_10l_1} = \sin^2\theta_{h_100} + \sin^2\theta_{00l_1}.$$

Printr-un procedeu analog se pot stabili relațiile de forma

$$\sin^2\theta_{0k_10} = \sin^2\theta_{h_1k_10} - \sin^2\theta_{h_100},$$

$$\sin^2\theta_{00l_1} = \sin^2\theta_{h_1k_1l_1} - \sin^2\theta_{h_1k_10}, \qquad (121.III)$$

$$\sin^2\theta_{00l_1} = \sin^2\theta_{h_2k_2l_1} - \sin^2\theta_{h_2k_20}.$$

Metoda lui Hesse și Lipson se bazează pe ipoteza că, dacă pentru ecuațiile formate mai sus sau de tipul lor se folosesc toate combinațiile valorilor $\sin^2\theta$, atunci cele mai frecvente valori vor fi $\sin^2\theta$ pentru reflexiile de la planele de tipul ($h00$), ($0k0$) și ($00l$) (denumite plane pinacoidale). Aplicarea practică a acestei metode se ilustrează cu o serie de valori $\sin^2\theta$ obținute de la roentgenogramele pulberilor compusului cu structura marcasitei. În tabela (4.III) sînt date 27 de valori găsite pentru $\sin^2\theta$.

Tabela 4.III

Numărul liniei	$\sin^2\theta$	Numărul liniei	$\sin^2\theta$	Numărul liniei	$\sin^2\theta$	Numărul liniei	$\sin^2\theta$
1	0,0865	8	0,3308	15	0,4956	22	0,7748
2	0,1396	9	0,3460	16	0,5208	23	0,8538
3	0,1406	10	0,3564	17	0 5472	24	0,8675
4	0,1755	11	0,3658	18	0,5624	25	0,8875
5	0,1912	12	0 4031	19	0,5973	26	0,9241
6	0,2413	13	0,4350	20	0,6930	27	0,9616
7	0,2804	14	0,4547	21	0,7020		

Din aceste valori se alcătuiește o nouă tabelă, în care se așază în prima coloană diferențele $\sin^2\theta_2 - \sin^2\theta_1$, $\sin^2\theta_3 - \sin^2\theta_1$ etc., iar în coloana a doua diferențele $\sin^2\theta_3 - \sin^2\theta_2$, $\sin^2\theta_4 - \sin^2\theta_2$ etc. pînă la obținerea tuturor diferențelor posibile (tabela 5.III).

Cînd tabela este terminată, se analizează frecvența de apariție a diferențelor, ceea ce se face cu ușurință dispunînd toate diferențele pe grafic sub forma unui gard pe care diferențele sînt reprezentate sub

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

forma unor segmente verticale (fig. 46.III). Dacă o diferenţă apare de mai multe ori, lungimea segmentului se măreşte de acelaşi număr de ori.

Lipson a reprezentat diferenţele în alt mod, sub forma unor linioare aranjate de aşa manieră încît valoarea diferenţelor din fiecare coloană

Tabela 5.III

Nr. liniei	$\sin^2\theta$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,0865									
2	0,1396	0531								
3	0,1406	0541	0010							
4	0,1755	0890	0359	0349						
5	0,1912	1047	0516	0506	0157					
6	0,2413	1548	1017	1007	0658	0501				
7	0,2804	1935	1408	1398	1049	0892	0391			
8	0,3308	2443	1912	1902	1553	1396	0895	0504		
9	0,3460	2595	2064	2054	1705	1548	1047	0656	0152	
10	0,3564	2699	2168	2158	1809	1652	1151	0760	0256	0104

să se găsească pe o orizontală. Fiecare linioară are lungimea finită, corespunzătoare erorii experimentale comise. Pe un astfel de grafic se trasează liniile verticale pe care se concentrează punctele reprezentative (fig. 47.III).

Fig. 46.III

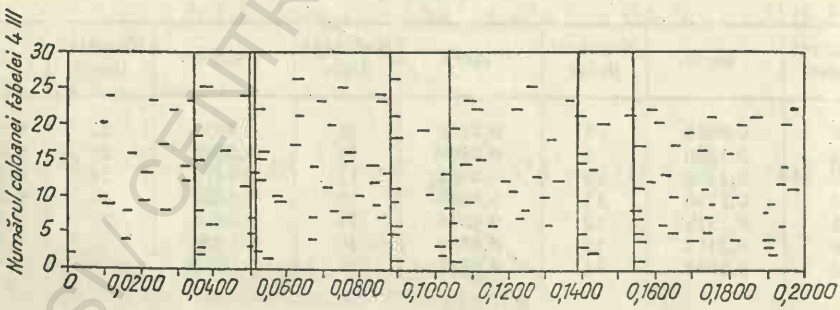


Fig. 47.III

Analizînd graficele, se ajunge la o distribuţie a diferenţelor prezentată în tabela 6.III.

Acum se pune problema alegerii dintre aceste cifre pe $\sin^2\theta_{100}$, $\sin^2\theta_{010}$, $\sin^2\theta_{001}$, în acord cu ultimele relaţii definite cu diferenţa a două sinusuri (121.III).

În primul rînd se verifică dacă există reflexii de ordin superior $\sin^2\theta_{100}$, $\sin^2\theta_{200}$, $\sin^2\theta_{300}$ etc. și se compară cu lista valorilor observate pentru $\sin^2\theta$, pentru a se vedea dacă nu coincide o valoare oarecare

Tabela 6.III

Diferența	Frecvența	Diferența	Frecvența
0,0890	7	0,0350	4
0,1548	6	0,0505	4
0,1045	5	0,0515	4
0,1396	5	—	—

măsurată $\sin^2\theta$ cu valorile calculate pentru ordinul superior. În al doilea rînd, trebuie ținut cont că una sau mai multe valori $\sin^2\theta$ pentru reflexiile de la sistemul pinacoidal de plane trebuie să fie egale cu valoarea minimă observată $\sin^2\theta$ sau mai mică. De exemplu, dacă cea mai frecventă valoare din cele date mai sus 0,0890 reprezintă $\sin^2\theta_{100}$, atunci $\sin^2\theta_{200} = 2^2 \sin^2\theta_{100} = 0{,}3560$. În tabelă se găsește pentru linia a zecea $\sin^2\theta_{10} = 0{,}3564$, adică alegerea se poate considera acceptabilă.

Mai departe rezultă că cel puțin una dintre celelalte reflexii pinacoidale trebuie să aibă $\sin^2\theta$ mai mic de 0,0865. Dacă valoarea 0,0350 din tabela de diferențe, întîlnită de patru ori, se alege ca $\sin^2\theta_{010}$, atunci $\sin^2\theta_{020} = 2^2 \sin^2\theta_{010} = 0{,}1400$. Fiindcă valoarea 0,1396 se întîlnește în tabelă de cinci ori și, în plus, în tabela pentru linia a doua $\sin^2\theta_2 = 0{,}1396$, alegerea este acceptabilă. Se poate calcula acum valoarea $\sin^2\theta_{hk0}$ pentru diferiți h și k. Astfel se obține

$$\begin{aligned}
&\sin^2\theta_{100} = 0{,}0890,\\
&\sin^2\theta_{200} = \sin^2\theta_{10} \text{ (în tabelă este 0,3560)},\\
&\sin^2\theta_{010} = 0{,}0350,\\
&\sin^2\theta_{020} = \sin^2\theta_2 \text{ (în tabelă este 0,1400)},\\
&\sin^2\theta_{110} = \sin^2\theta_{100} + \sin^2\theta_{010} = 0{,}1240,\\
&\sin^2\theta_{220} = \sin^2\theta_{200} + \sin^2\theta_{020} = 0{,}4960 \text{ etc.}
\end{aligned} \qquad (122.III)$$

Cea mai mică dintre valorile experimentale $\sin^2\theta$, dată în tabelă 0,0865, încă nu este explicată. Întrucît această valoare nu este printre diferențele mai frecvent întîlnite enumerate mai sus, este puțin probabil că ea poate fi egală cu $\sin^2\theta_{001}$. Ea însă poate fi egală, de exemplu, cu $\sin^2\theta_{011}$. Dacă se face o asemenea ipoteză, atunci se poate calcula ușor $\sin^2\theta_{001}$, fiindcă

$$\sin^2\theta_{001} = \sin^2\theta_{011} - \sin^2\theta_{010} = 0{,}0515. \qquad (123.III)$$

Această valoare se găsește de patru ori în tabela de diferențe. Mai mult decît atît, dacă valorile date mai sus, $\sin^2\theta_{100}$, $\sin^2\theta_{010}$ și $\sin^2\theta_{001}$,

se folosesc pentru calculul lui $\sin^2\theta_{hkl}$ cu diferite valori hkl, se pot stabili toți indicii liniilor găsite în tabela experimentală. Aceasta este confirmarea finală a justeței valorilor alese $\sin^2\theta$ pentru reflexiile pinacoidale. Înlocuind aceste valori în ecuațiile corespunzătoare, se poate calcula a_1, a_2 și a_3.

În cazul cristalelor care au distanța interplanară mare se aplică *metoda lui Vand*. Substanțele care posedă o astfel de structură sînt unele tipuri de săpunuri, grăsimi și acizi grași, ele avînd celula elementară astfel că dimensiunea în direcția unei axe este mult mai mare decît în celelalte două.

Dacă se aplică notațiile Hesse-Lipson (117.III), se poate vedea ușor că prezența unei muchii mari, de exemplu a_3, duce la faptul că toate reflexiile cu aceleași valori h și k se grupează aproape una de alta.

Fie cazul $a_3 \gg a_1$ și $a_3 \gg a_2$ sau $C \ll A$ și $C \ll B$, $l^2C \ll h^2A + k^2B$; rezultă că reflexiile cu aceleași valori h și k, dar cu l diferiți, dau valorile $\sin^2\theta_{hkl}$ foarte apropiate. Pe roentgenogramă, liniile corespunzătoare reflexiilor cu aceleași valori h și k pot fi atît de apropiate, încît vor fi greu rezolvate și pot forma o bandă. Totuși, folosind relațiile (121.III), se pot determina valorile C după liniile care formează oricare dintre asemenea benzi. Fiindcă toate liniile în limitele unei benzi au aceleași valori pentru h și k sînt aplicabile expresiile

$$\sin^2\theta_{h_1k_1l_2} - \sin^2\theta_{h_1k_1l_1} = (h_1^2A + k_1^2B + l_2^2C) - \\ - (h_1^2A + k_1^2B + l_1^2C) = (l_2^2 - l_1^2)C, \tag{124.III}$$

prin urmare din această relație se poate determina valoarea lui a_3 din perechea de linii vecine ale unei benzi. Fiindcă l_1^2 și l_2^2 pot avea numai valorile 1, 4, 9, 16 etc., diferențele lor pot fi egale cu 1, 3, 5, 7, 8, 12,...

Considerînd că

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{a_2^2} + \frac{l^2}{a_3^2} \text{ și } \frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{a_2^2}, \tag{125.III}$$

se găsește ușor că

$$d_{hk0}^{-2} = d_{hkl}^{-2} - l^2a_3^{-2}, \tag{126.III}$$

care se mai poate scrie

$$d_{hk_0}^2 = (h^2a_1^{-2} + k^2a_2^{-2})^{-1} = a_1^2\,[h^2 + k^2\,(a_2^2/a_1^2)^{-1}]^{-1}. \tag{127.III}$$

Determinarea lui a_1, a_2 și h, k se poate face aplicînd metoda grafică.

1.4.2.5. *Sistemul monoclinic.* În cazul sistemului monoclinic, distanța interplanară d_{hkl} este dată de expresia

$$d_{hkl} = \left[\frac{h^2/a_1^2 + l^2/a_3^2 - (2hl/a_1a_3)\cos\alpha_{13}}{\sin^2\alpha_{13}} + \frac{k^2}{a_2^2} \right]^{-1/2}. \quad (128.III)$$

Această relație conține, în afara lui h, k, l, încă patru necunoscute: a_1, a_2, a_3 și α_{13}. Fiindcă a_2 este perpendicular pe a_1 și a_3, se poate folosi metoda analogă cu cea a lui Hesse-Lipson pentru determinarea lui a_2 din reflexiile $hk0$ sau $0kl$. Dacă $l = 0$, relația (128.III) devine

$$d_{hk0} = (h^2 a_1^{-2} \sin^{-2}\alpha_{13} + k^2 a_2^{-2})^{-1/2}, \quad (129.III)$$

care se mai poate scrie sub o formă pătratică

$$\sin^2\theta_{hk0} = h^2A + k^2B; \; A = \lambda^2/4a_1^2 \sin^2\alpha_{13}; \; B = \lambda^2/4a_2^2. \quad (130.III)$$

În mod analog avem

$$\sin^2\theta_{0kl} = k^2B + l^2C; \; B = \lambda^2/4a_2^2; \; C = \lambda^2/4a_3^2 \sin^2\alpha_{13}. \quad (131.III)$$

Mai departe se poate aplica metoda descrisă la sistemul rombic pentru determinarea valorilor $\sin^2\theta_{h00}$, $\sin^2\theta_{0k0}$, $\sin^2\theta_{00l}$, care pot fi aplicate pentru reflexiile $hk0$ sau $0kl$. Prin aceeași metodă se poate determina a_2 din relațiile de mai sus.

Unghiul α_{13} se poate determina din reflexiile $h0l$ sau hkl, adică reflexiile încă neindexate. Relația fundamentală (128.III) se mai poate scrie sub forma

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a_1^2 \sin^2\alpha_{13}} + \frac{l^2}{a_3^2 \sin^2\alpha_{13}} - \frac{2hl}{a_1a_3} \frac{\cos\alpha_{13}}{\sin^2\alpha_{13}} + \frac{k^2}{a_2^2} \quad (132.III)$$

sau, cu notațiile Hesse-Lipson,

$$\sin^2\theta_{hkl} = h^2A + l^2C - 2hl\sqrt{AC}\cos\alpha_{13} + k^2B. \quad (133.III)$$

Dacă A, B, C sînt determinate din reflexiile $hk0$, $0kl$, atunci se poate folosi relația pentru determinarea unghiului α_{13} și, prin urmare, a lui a_1 și a_3.

Imposibilitatea separării prealabile a reflexiilor $hk0$, $0kl$ din reflexiile mai generale hkl complică aplicarea acestor relații. Din această cauză se recomandă metoda rețelei inverse pentru sistemul monoclinic și triclinic.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1.4.3. Metoda rețelei inverse pentru descifrarea roentgenogramelor

Orice plan este caracterizat prin două dimensiuni sau prin normala la plan, care indică orientarea planului.

Dacă într-un cristal se alege lungimea fiecărei normale astfel ca să fie proporțională cu mărimea inversă a distanței interplanare corespunzătoare, atunci punctele situate la capătul normalelor ridicate din

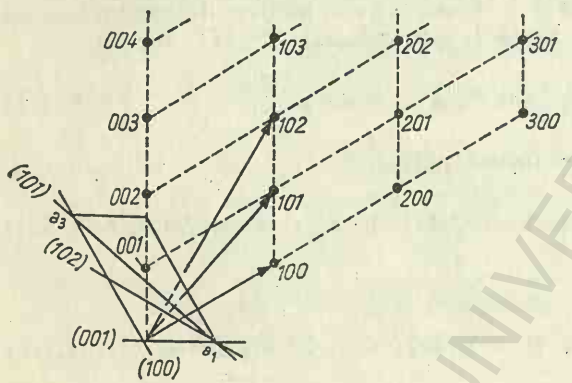


Fig. 48.III

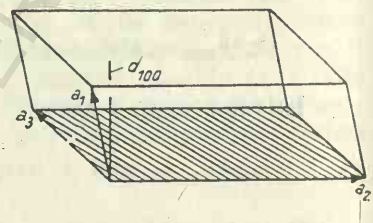


Fig. 49.III

această origine formează o rețea inversă, așa cum este ilustrat în figura 48.III pentru celula monoclinică, unde se văd numai muchiile a_1 și a_3 și sînt arătate patru plane $(h0l)$: (100); (101); (102) și (001), paralele cu muchia a_2.

Noțiunea de rețea inversă simplifică mult metodele de indexare a roentgenogramelor pulberilor, mai cu seamă atunci cînd cristalele aparțin sistemelor cu simetrie joasă: monoclinic și triclinic.

Considerînd vectorii de bază a_1, a_2 și a_3, care formează celula primitivă (fig. 49.III), lungimea normalei se poate nota

$$b_{hkl} = d_{hkl}^{-1} = d_{100}^{-1}, \tag{134.III}$$

iar volumul celulei este dat de relația

$$V = \text{aria bazei} \cdot d_{100}, \tag{135.III}$$

din care rezultă

$$\frac{1}{d_{100}} = \frac{\text{aria}}{V}. \tag{136.III}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Sub formă vectorială, normala la plan se reprezintă cu un vector unitar $\vec{n}$, astfel că (134. III) se poate scrie

$$\vec{b}_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \vec{n}. \qquad (137.III)$$

Cu aceste notații (136.III) se poate scrie sub forma cunoscută

$$\vec{b}_1 = \vec{b}_{100} = \frac{\vec{n}}{d_{100}} = \frac{[\vec{a}_2\vec{a}_3]}{(\vec{a}_1[\vec{a}_2\vec{a}_3])}. \qquad (138.III)$$

În mod analog se mai pot obține vectorii $\vec{b}_{010}$ și $\vec{b}_{001}$ în spațiul invers :

$$\vec{b}_2 = \vec{b}_{010} = \frac{[\vec{a}_3\vec{a}_1]}{(\vec{a}_1[\vec{a}_2\vec{a}_3])}; \quad \vec{b}_3 = \vec{b}_{001} = \frac{[\vec{a}_1\vec{a}_2]}{(\vec{a}_1[\vec{a}_2\vec{a}_3])}. \qquad (139.III)$$

Cu ajutorul relațiilor (138.III) și (139.III) se poate scrie vectorul rețelei inverse :

$$\vec{b}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 = h\vec{b}_{100} + k\vec{b}_{010} + l\vec{b}_{001}. \qquad (140.III)$$

Metoda de indexare a roentgenogramelor cu ajutorul rețelei inverse a fost elaborată de către Ito (1948). Metoda este bazată pe faptul că fiecare reflexie pe roentgenogramă corespunde unui vector în spațiul rețelei inverse. Alegerea a trei vectori necoplanari în spațiul invers determină muchiile celulei elementare; alegînd încă trei vectori se definesc unghiurile dintre axe. Aceasta corespunde alegerii a șase linii potrivite pe roentgenogramă.

Ito a elaborat metoda alegerii acestor linii. Alegerea celulei elementare potrivite face posibilă stabilirea indicilor tuturor liniilor pe roentgenogramă. În cazul cînd nu se cunoaște simetria cristalului, metoda Ito permite relativ ușor stabilirea indicilor, mai cu seamă cînd cristalul aparține sistemului monoclinic sau triclinic. Aplicînd metoda Ito, se verifică succesiv dacă cristalul nu aparține simetriei cubice, tetragonale sau hexagonale.

1.4.3.1. *Determinarea parametrilor rețelei inverse.* Relația dintre vectorul $\vec{b}_{hkl}$ și parametrii rețelei inverse b_1, b_2, b_3, β_{12}, β_{13}, β_{23} este de forma

$$b_{hkl}^2 = h^2b_1^2 + k^2b_2^2 + l^2b_3^2 + 2\,(hkb_1b_2\cos\beta_{12} + klb_2b_3\cos\beta_{23} + lhb_3b_1\cos\beta_{13}). \qquad (141.III)$$

BCU IAȘI UNIVERSITY LIBRARY

Această mărime intervine frecvent în calculele cu metoda spațiului invers și se notează curent

$$Q_{hkl} = b^2_{hkl} = d^{-2}_{hkl} = 4\lambda^{-2} \sin^2 \theta_{hkl} . \qquad (142.III)$$

În roentgenografia pulberilor sînt alcătuite tabele de trecere de la d la Q pentru datele experimentale. Aprioric, indicii corespunzători lui Q nu sînt cunoscuți și din această cauză tabelele sînt dispuse în ordine crescătoare (tabela 7.III) (aici s-au dat pentru exemplificare valorile experimentale Q pentru $MgWO_4$).

Tabela 7.III

Nr. liniei	d	$Q = 1/d^2$	Nr. liniei	d	$Q = 1/d^2$
1	5,68	0,0310	11	2,260	0,1957
2	4,68	0,0457	12	2,194	0,2077
3	3,70	0,0730	13	2,170	0,2123
4	3,607	0,0769	14	2,047	0,2386
5	2,928	0,1165	15	2,026	0,2436
6	2,902	0,1187	16	1,993	0,2517
7	2,841	0,1239	17	1,975	0,2563
8	2,462	0,1649	18	1,892	0,2793
9	2,426	0,1699	19	1,862	0,2884
10	2,346	0,1816	20	1,806	0,3065

Pentru determinarea muchiilor rețelei inverse se pot alege trei vectori necoplanari arbitrari drept muchii ale celulei elementare inverse (nu înseamnă că neapărat această alegere va corespunde celulei primitive). Cu cît vectorii vor fi mai scurți, cu atît probabilitatea de a găsi celula primitivă va fi mai mare.

Fiecărei linii de interferență îi corespunde un vector al rețelei inverse, trei linii vor determina trei vectori ai rețelei reciproce, și, dacă aceștia sînt necoplanari, se obține celula elementară.

Astfel un prim pas în interpretarea roentgenogramei este alegerea din tabelă a trei valori mici Q ca vectori de bază în spațiul reciproc. Apoi se verifică dacă alegerea făcută corespunde unor vectori necoplanari și, în caz afirmativ, dacă ei formează sau nu celula primitivă.

Pentru determinarea unghiurilor dintre vectorii rețelei inverse se procedează conform figurii 50.III, unde este reprezentată o rețea inversă bidimensională. Din figură se observă că vectorul $\vec{b}_{0kl}$ se poate descompune în suma

$$\vec{b}_{0kl} = \vec{b}_{0k0} + \vec{b}_{00l}$$

și deci

$$\vec{b}_{0kl} = k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3. \qquad (143.III)$$

Lungimea vectorului $\vec{b}_{0kl}$ rezultă din relația

$$b_{0kl}^2 = k^2 b_2^2 + l^2 b_3^2 + 2klb_2 b_3 \cos \beta_{23}, \qquad (144.III)$$

care se mai poate scrie în funcție de Q

$$Q_{0kl} = k^2 Q_{010} + l^2 Q_{001} + 2klb_2 b_3 \cos \beta_{23}, \qquad (145.III)$$

de unde rezultă unghiul β_{23}

$$\cos \beta_{23} = \frac{Q_{0kl} - k^2 Q_{010} - l^2 Q_{001}}{2klb_2 b_3}. \qquad (146.III)$$

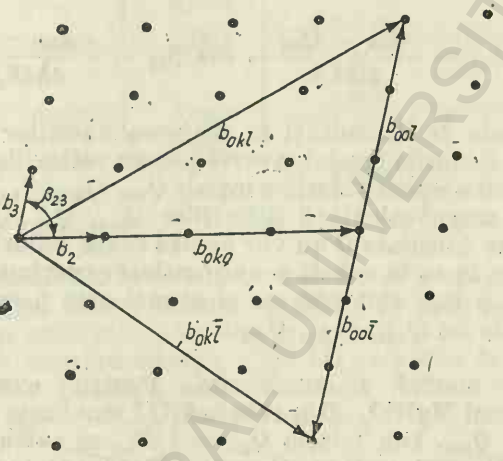


Fig. 50.III

În mod analog se poate determina β_{23} folosind vectorul

$$\vec{b}_{0k\bar{l}} = \vec{b}_{0k0} - \vec{b}_{00\bar{l}}, \qquad (147.III)$$

de unde

$$Q_{0k\bar{l}} = k^2 Q_{010} + l^2 Q_{001} - 2\, klb_2 b_3 \cos \beta_{23}. \qquad (148.III)$$

Din relațiile (145.III) și (148.III), prin însumare și apoi prin scădere se obține

$$Q_{0k\bar{l}} + Q_{0kl} = 2k^2 Q_{010} + 2l^2 Q_{001}$$

și

$$Q_{0kl} - Q_{0k\bar{l}} = 4klb_2 b_3 \cos \beta_{23}, \qquad (149.III)$$

de unde

$$\cos \beta_{23} = \frac{Q_{0kl} - Q_{0k\bar{l}}}{4klb_2 b_3}. \qquad (150.III)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ambele relații pentru determinarea lui β_{23} necesită alegerea lui Q_{0kl} și $Q_{0k\bar{l}}$ din tabela valorilor lui Q, ai căror indici încă nu sînt cunoscuți.

Metoda lui Ito dă modul de alegere a acestor valori Q. Conform relației

$$1/2\ (Q_{0kl} + Q_{0k\bar{l}}) = Q'_{0kl} = k^2 Q_{010} + l^2 Q_{001}, \qquad (151.III)$$

pentru rezolvarea lui cos β_{23} este necesar să se găsească valori Q astfel ca media lor aritmetică să fie egală cu $k^2Q_{010}+l^2Q_{001}$. De exemplu, dacă sînt prezente reflexiile (011) și (01$\bar{1}$), media aritmetică a valorilor respective Q este $b_2^2 + b_3^2$.

Relații analoge sînt aplicabile pentru determinarea lui β_{13} și β_{12}:

$$\cos\beta_{13} = \frac{Q_{h0l} - Q_{h0\bar{l}}}{4lhb_3b_1}, \quad \cos\beta_{12} = \frac{Q_{hk0} - Q_{hk\bar{0}}}{4hkb_1b_2}. \qquad (152.III)$$

Apar o serie de dificultăți în alegerea valorilor Q, pentru că nu sînt înregistrate nodurile rețelei inverse pentru reflexiile slabe, sau estompate. În rezultatul alegerii valorilor inițiale Q_{100}, Q_{010}, Q_{001} din datele experimentale Q cu scopul calculării diferiților Q_{hk0}, Q_{h0l}, Q_{0kl} poate interveni faptul că valorile calculate Q nu vor epuiza toate valorile experimentale. Prin urmare, din lipsa în tabelă a unor valori experimentale Q, nu toate valorile Q_{100}, Q_{010}, Q_{001} sînt corecte și atunci este necesar a se lua alte valori acceptabile ca Q_{100}, Q_{010}, Q_{001}.

1.4.3.2. *Aplicarea practică a metodei Ito.* Pentru exemplificare se va considera compusul $MgWO_4$. Din tabela 7.III sînt luate primele trei valori drept Q_{100}, Q_{010}, Q_{001}. Din relația $Q_{hkl} = 1/d^2_{hkl}$ se calculează reflexiile de ordin superior Q_{200}, Q_{400}, Q_{020}, Q_{030} etc. Dacă aceste valori sînt găsite în tabela pentru valorile experimentale Q, ele pot fi folosite pentru a preciza valorile alese Q pentru reflexiile de ordinul I (tabela 8.III).

Din această tabelă se obține

$$Q_{100} = 0{,}0310 \pm 0{,}0000 = 0{,}0310 = b_1^2,\ b_1 = 0{,}1761,$$
$$Q_{010} = 0{,}0457 - 0{,}0003 = 0{,}0454 = b_2^2,\ b_2 = 0{,}2131,$$
$$Q_{001} = 0{,}0730 - 0{,}0009 = 0{,}0721 = b_3^2,\ b_3 = 0{,}2685.$$

Ținînd cont de relațiile de mediere pentru valorile Q_{100} și Q_{010},

$$Q'_{110} = \overline{Q_{100} + Q_{010}} = b_1^2 + b_2^2, \qquad (153.III)$$

se obține valoarea numerică

$$Q'_{110} = 0{,}0310 + 0{,}0454 = 0{,}0764.$$

Tabela 8.III

Q_{hkl}	Valori calculate	Valori experimentale	Erori în valorile Q_{h00}, Q_{0k0}, Q_{00l}
Q_{100}	—	0,0310	
Q_{200}	0,1240	0,1239	$-\frac{0,0001}{4} \cong 0$
Q_{300}	0,2790	0,2793	$+\frac{0,0003}{9} \cong 0$
Q_{010}	—	0,0454	
Q_{020}	0,1828	0,1816	$-\frac{0,0012}{4} = -0,0003$
Q_{030}	0,4113	0,4083	$-\frac{0,0030}{9} = -0,0003$
Q_{001}	—	0,0730	
Q_{002}	0,2920	0,2884	$-\frac{0,0036}{4} = -0,0009$
Q_{003}	0,6570		

După relația (153.III), în tabelă trebuie să se găsească două valori Q, și anume Q_{110} și $Q_{1\bar{1}0}$, fiecare dintre ele fiind mai mare sau mai mică decît Q'_{110} cu aceeași cantitate. Căutînd în tabelă două valori simetrice față de Q'_{110} și care satisfac ecuația (153.III) ele duc la linia a patra, care are $Q = 0,0769$. Conform acestei relații trebuie ca $Q'_{110} = Q_{110}$, adică cos $\beta_{12} = 0$, $\beta_{12} = 90°$. Utilizînd aceste relații, se pot determina toți parametrii.

Din cele de mai sus rezultă că metoda este generală și aplicabilă în cazul cînd nu este cunoscută simetria cristalului.

1.4.3.3. *Stabilirea simetriei cubice.* După alcătuirea valorilor experimentale Q se stabilește ușor dacă sistemul aparține simetriei cubice sau nu. Aceasta este posibil datorită formei simple a ecuației pentru Q_{hkl} în cazul $b_1 = b_2 = b_3$:

$$Q_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2)\, b_1^2 = N_c\, b_1^2, \qquad (154.III)$$

unde $N_c = h^2 + k^2 + l^2 = 1, 2, 3, 4,...$

Dacă se ia prima valoare experimentală Q pentru $Q_{100} = 1b_1^2$, se pot verifica rapid celelalte valori Q, care apoi se pot compara cu cele experimentale.

Dacă valorile astfel calculate Q nu corespund cu cele experimentale, prima valoare Q se ia atunci pentru $Q_{110} = 2b_1^2$ și se repetă raționamentul, aplicînd rigla de calcul.

Se poate proceda și reprezentînd ecuația de mai sus grafic : $b_1^2 = f(Q)$. Astfel, în figura 51.III este dat graficul pentru diferite valori a lui N_c și b_1^2.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1.4.3.4. *Stabilirea simetriei hexagonale și tetragonale.* Distanțele interplanare pentru aceste simetrii se pot exprima sub forma

$$b_1 = d_{100}^{-1}; \quad b_3 = d_{001}^{-1}, \tag{155.III}$$

$$Q_{hkl} = (h^2 + k^2)\, b_1^2 + l^2 b_3^2 = N_T b_1^2 + l^2 b_3^2. \tag{156.III}$$

Pentru sistemul hexagonal avem

$$Q_{hkl} = (h^2 + hk + k^2)\, b_1^2 + l^2 b_3^2 = N_H b_1^2 + l^2 b_3^2, \tag{157.III}$$

unde $N_T = 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, 13, 16, \ldots,$
$N_H = 1, 3, 4, 7, 9, 12, 13, 16, 19, \ldots$

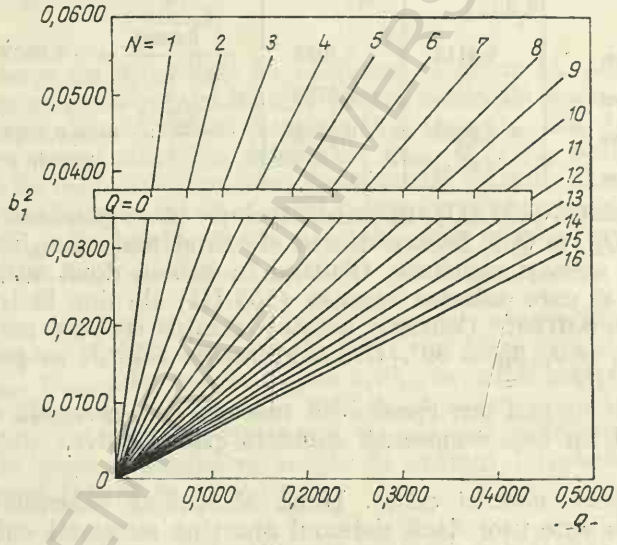


Fig. 51.III

Amplificarea cu 2 a oricărei valori N_T dă o valoare admisibilă N_T; la fel amplificarea lui N_H cu 3. Prin urmare, căutîndu-se o indicație probabilă asupra sistemului cristalin, dacă este necunoscut, se poate determina care coeficient este prezent (N_T sau N_H) în șirul valorilor experimentale Q. Acestea fiind stabilite, se poate proceda prin aplicarea relațiilor de mai sus la determinarea indicilor și a parametrilor.

Trebuie avut în vedere că N_T și N_H sînt legate numai de indicii $hk0$ și că prezența hkl complică separarea acestor coeficienți.

Efectuînd diferențele din relațiile fundamentale

$$Q_{h_1k_1l_1} - Q_{h_2k_2l_1} = (N_1 b_1^2 + l_1^2 b_3^2) - (N_2 b_1^2 + l_1^2 b_3^2) = \Delta N b_1^2, \tag{158.III}$$

$\Delta N = N_1 - N_2$, care poate fi orice număr între $(0, \infty)$. De aici rezultă că, atunci cînd două reflexii au unul și același indice l, diferența dintre valorile Q ale acestor reflexii este egală cu $\Delta N b_1^2$.

Se mai întrebuințează relațiile

$$Q_{h_1k_1l_1} - Q_{h_1k_1l_2} = (N_1 b_1^2 + l_1^2 b_3^2) - (N_1 b_1^2 + l_2^2 b_3^2) = \Delta l^2 b_3^2, \qquad (159.III)$$

$$Q_{h_1k_1l_1} - Q_{h_2k_2l_2} = (N_1 b_1^2 + l_1^2 b_3^2) - (N_2 b_1^2 + l_2^2 b_3^2) = \Delta N b_1^2 + \Delta l^2 b_3^2, \qquad (160.III)$$

unde $\Delta l^2 = 1, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 12, 15, 16, 21, \ldots$

Tabela de diferențe dintre toate perechile de valori Q conține diferențe care pot fi utilizate pentru determinarea lui b_1 și b_3.

1.5. *Instrumente de analiză bazate pe difracția razelor X*

Instrumentele mai importante care se bazează pe difracția razelor X se pot împărți în două categorii mari după categoriile de informație pe care le oferă, și anume instrumente cu ajutorul cărora se poate efectua o analiză a naturii substanțelor care intră în compoziția probei, numită *spectrometria de raze X*, și o alta care permite studiul structurii cristaline a corpurilor, numită *difractometrie de raze X*.

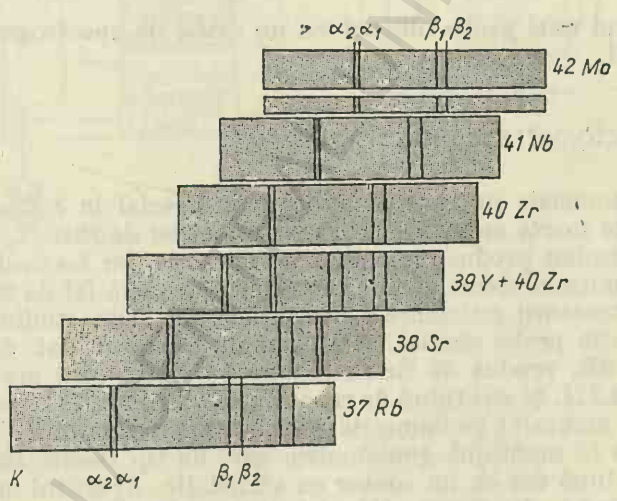


Fig. 52.III

1.5.1. Spectrometre de raze X

După cum s-a mai arătat, diferite elemente chimice dau spectre caracteristice de raze X, cuprinse în seriile $K, L, M, \ldots$ (fig.52. III). Aceste spectre pot fi obținute prin proiectarea fasciculului de raze X produs de elemen-

tul respectiv pe fața unui cristal, care va juca aici rolul prismei din spectroscopia și spectrometria optică.

În cazul cînd fasciculul de raze X este produs de o substanță necunoscută, din spectrul obținut se pot găsi cantitativ elementele componente. În prezent, pe scară mondială sînt produse spectrometre de raze X care înregistrează și analizează automat spectrele. În acest sens se poate aminti spectrometrul automat de raze X tip PW 140, produs de firma Philips. În acest spectrometru, tubul de raze X este alimentat la 100 kV și 2kW. La aceste spectrometre, cristalele folosite pentru difracție se clasifică după natura determinărilor (tabela 9.III).

Tabela 9.III

Material	2*d* (Å)	Aplicație
Cuarț	6,6863	lucrul general cu elemente mai grele decît clorul
NaCl	5,6394	,, ,,
LiF	4,0276	idem, putere mai mare de rezoluție
Topaz	2,712	rezoluție mare la elemente grele
Gips	15,185	sodiul

Spectrul unei probe obținut cu un astfel de spectrograf este dat în figura 53.III.

1.5.2. Difractometre de raze X

Difractometria de raze X aplicată în special în metoda pulberilor cristaline este foarte asemănătoare spectrometriei de raze X, însă aici materialul de studiat produce imaginea de difracție, iar fasciculul de raze X este monocromatic. Acest gen de instrumente sînt la fel de răspîndite atît în studiul structurii reticulare a corpurilor, cît și în studiul compoziției elementelor din proba studiată. Ca exemplu poate fi dat difractometrul tip JDX — 5B, produs de firma japoneză JEOL, care are schema-bloc din figura 54.III. Și aici tubul de raze X este alimentat la o putere de 2 kW și 6 kV, iar montajul goniometric prezintă o precizie de (1/100)°. Detectorul montat în montajul goniometric este de tip Geiger-Müller și poate fi schimbat după caz cu un contor cu scintilație. Aparatul are o rezoluție la detecție pînă la 5μ. Spectrul de difracție este înregistrat automat.

Ca exemplu de spectru obținut cu acest tip de instrument poate fi citat cazul analizei pulberii de cuarț (fig. 55. III). În dreptul fiecărei linii sînt dați indicii (*hkl*) ai planelor cu picul respectiv.

Ținînd cont de numeroasele tangențe a celor două tipuri de instrumente, au fost realizate instrumente combinate care servesc la ambele categorii de studiu. Astfel sînt spectro-difractometrele JSDX—100 și JSDX—60, produse de firma japoneză JEOL [63].

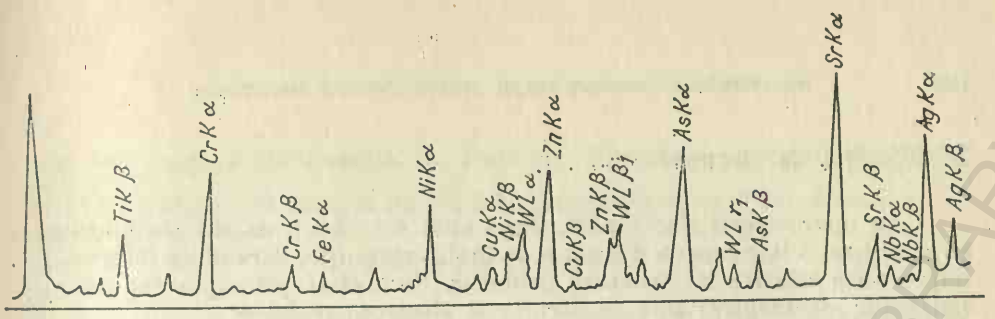


Fig. 53.III

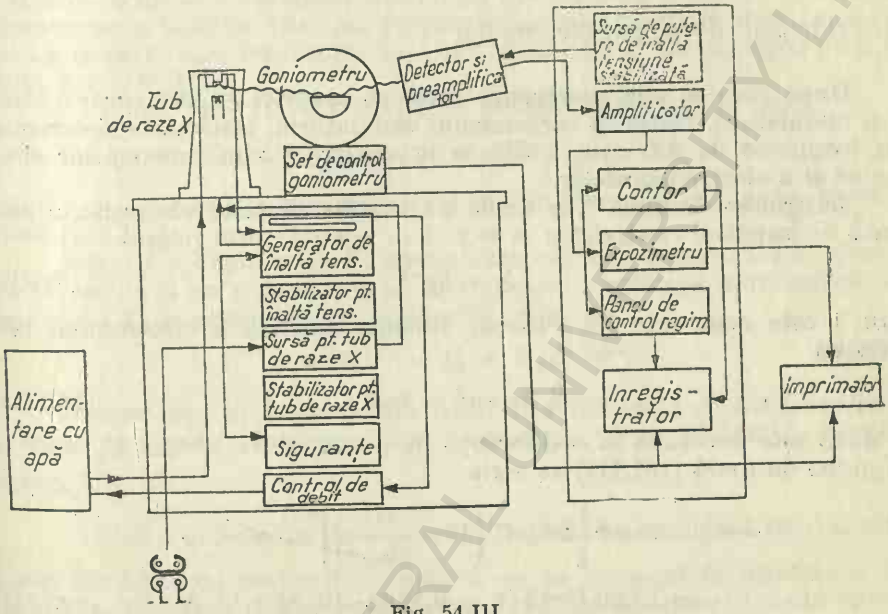


Fig. 54.III

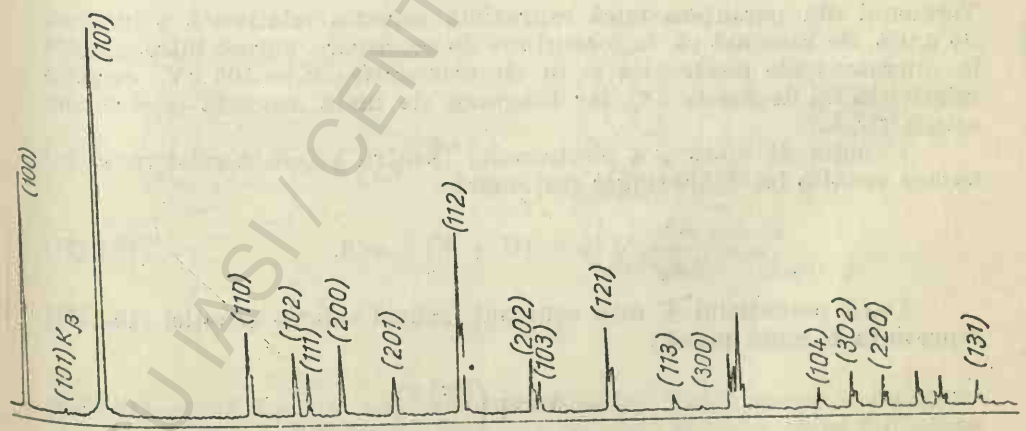


Fig. 55.III

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. *Difracția de electroni*

În microscopia electronică, după cum s-a văzut, există posibilitatea să se obțină o imagine de difracție de înaltă rezoluție, care oferă informații importante relative la structura probelor. Pe același principiu (al microscoapelor electronice) sînt construite și electronografele.

2.1. *Principiul difracției electronilor*

După cum se știe, electronul prezintă proprietăți atît corpusculare cît și ondulatorii. Datorită caracterului ondulatoriu, fasciculele electronice dau fenomene de difracție, utilizate în construcția microscoapelor electronice și a electronografelor.

Lungimea de undă λ a undei de Broglie asociate electronului este legată de impulsul relativist $p = m_0 v\,(1 - v^2/c^2)^{-1/2}$ prin relația

$$\lambda = hp^{-1}, \tag{161.III}$$

unde h este constanta lui Planck. Energia cinetică a electronului este egală cu

$$E_c = mc^2 - m_0c^2, \tag{162.III}$$

iar dacă este accelerat la o diferență de potențial U, atunci $E_c = eU$ și lungimea de undă (161.III) se scrie

$$\lambda = h\left[2m_0eU\left(1 + \frac{eU}{2m_0c^2}\right)\right]^{-1/2} =$$

$$= 12{,}26\,U^{-1/2}\,(1 + 0{,}9788 \cdot 10^{-6}U)^{-1/2}\ \text{Å}. \tag{163.III}$$

Termenul din paranteza mică reprezintă corecția relativistă a lungimii de undă. Se constată că, la o tensiune de accelerare, curent întrebuințată în microscoapele electronice și în electronografe, $U = 100$ kV, corecția relativistă nu depășește 5%, iar lungimea de undă asociată electronului este 0,037 Å.

Funcția de undă ψ a electronului (pentru viteze nerelativiste) satisface ecuația lui Schrödinger staționară

$$\frac{\hbar^2}{2m_0e}\nabla^2\psi + (U + V)\,\psi = 0. \tag{164.III}$$

Dacă potențialul V este constant, atunci soluția ecuației (164.III) reprezintă o undă plană:

$$\psi = A\exp\left(\frac{2\pi i x}{\lambda}\right), \tag{165.III}$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care se propagă în direcția x. Dacă se introduce vectorul de undă $\vec{k}(|\vec{k}| = 1/\lambda)$, atunci funcția de undă se mai poate scrie și sub forma

$$\psi = A \exp(2\pi i \vec{k}\vec{r}), \qquad (166.III)$$

unde $\vec{r}$ este raza vectoare a unui punct din frontul de undă (care reprezintă o suprafață de fază constantă $2\pi\vec{k}\vec{r}$). În difracția de electroni interesează suprapunerea undelor care au parcurs diferite distanțe și deci se deosebesc prin fază, care reprezintă $2\pi/\lambda$ din diferența de drum, după cum rezultă din (166.III).

Înlocuind (166.III) în (164.III), rezultă numărul de undă

$$k = \lambda^{-1}[2m_0eh^{-2}(U + V)]^{1/2} = (2m_0h^{-2}E_e)^{1/2}, \qquad (167.III)$$

identic cu cel rezultat din relația lui de Broglie în aproximația nerelativistă (163.III).

Întrucît λ depinde de V, înseamnă că unda electronică se refractă cînd trece de la un potențial la altul. Indicele de refracție n, în regiunea în care $V = V_0 = \text{const}$, se definește prin relația

$$n = \lambda_0\lambda_V^{-1} = (1 + V_0U^{-1})^{1/2}. \qquad (168.III)$$

O asemenea undă refractată poate fi considerată ca fiind rezultatul suprapunerii undei plane incidente peste unda plană difractată, care sînt defazate cu $\frac{\pi}{2}$.

Pentru a determina unda plană difractată se consideră frontul undei plane incidente cu vectorul de undă $\vec{k}$, ce se propagă în direcția x (fig. 56.III.*a*). Admitem că fiecare element de volum $d\tau$ atins de unda electro-

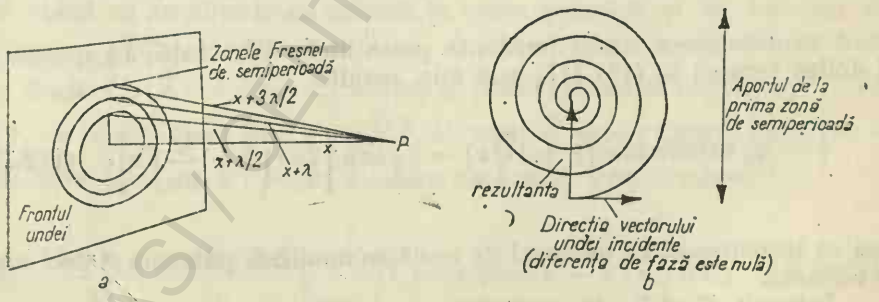


Fig. 56.III

nică determină apariția unei unde sferice mici. Toate aceste unde sferice mici se adună și dau începutul frontului de undă al undei plane difractate.

Pentru a afla perturbația în punctul P se împarte planul în zone Fresnel de semiperioadă, ale căror margini sînt situate la distanțele $x + \frac{\lambda}{2}$; $x + \lambda$; $x + \frac{3\lambda}{2}$ etc. de punctul P.

Însumînd amplitudinile acestor unde mici în mărime și în fază, rezultă diagrama din figura 56.III.*b*, care are forma unei spirale. Unda difractată este defazată cu $\frac{\pi}{2}$ față de unda incidentă și egală în mărime cu jumătate din componenta primei zone.

În felul acesta, amplitudinea undei difractate $d\psi_d$ de către o plăcuță de grosime dx este egală cu

$$d\psi_d = \frac{i}{\pi} \pi R^2 f dx \frac{\exp(2\pi i k x)}{x} \psi_0, \qquad (169.III)$$

unde $f \frac{\exp(2\pi i k x)}{x} \psi_0$ este amplitudinea de împrăștiere la distanța x de elementul de volum unitar, iar ψ_0 funcția de undă incidentă. Din figura 62.III.*a* se vede că raza primei zone este $R = \sqrt{\lambda x}$, prin urmare

$$d\psi_d = i\lambda f \, dx \psi_0 \exp(2\pi i k x). \qquad (170.III)$$

Așadar, perturbația totală în punctul P este

$$\psi = \psi_0 \exp(2\pi i k x) + i \lambda f x \psi_0 \exp(2\pi i k x), \qquad (171.III)$$

adică suprapunerea undei incidente peste unda difractată. În ipoteza că al doilea termen în (171.III) este mic, rezultă

$$\psi = \psi_0 \exp(2\pi i k x)[1 + i\lambda f x] = \psi_0 \exp\left[2\pi i \left(k + \frac{\lambda f}{2\pi}\right) x\right], \qquad (172.III)$$

ceea ce însemnează că vectorul de undă se modifică puternic și deci unda se refractă.

Întrucît $V \ll U$, din (167.III) se obține

$$2k\Delta k = \frac{2m_0 e}{h^2} V, \qquad (173.III)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

relație cu ajutorul căreia se poate determina factorul f, știind din (172.III) că $\Delta k = \frac{\lambda f}{2\pi}$. Așadar,

$$f = \frac{2\pi \Delta k}{\lambda} = 2\pi k \Delta k = \frac{2\pi m_0 e}{h^2} V. \qquad (174.III)$$

În felul acesta, fiecare element de volum $d\tau$ determină o undă difractată:

$$d\psi_d = \frac{2\pi m_0 e}{h^2} \cdot V \frac{\exp(2\pi i k r)}{r} \psi_0 d\tau. \qquad (175.III)$$

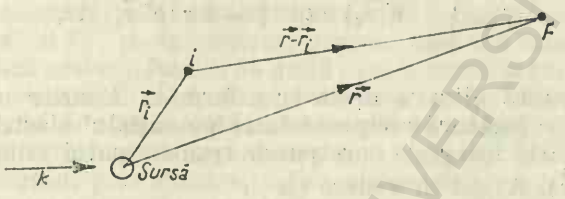


Fig. 57.III

În punctul F, situat la distanța $\vec{r}$ de sursă (fig. 57.III), amplitudinea undei împrăștiate pe atom va fi egală cu

$$\psi_d = \frac{2\pi m_0 e}{h^2} \int_{\text{atom}} V(\vec{r}_i) \frac{\exp(2\pi i k |\vec{r} - \vec{r}_i|)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \exp(2\pi i \vec{k} \vec{r}_i)\, d\tau_i, \qquad (176.III)$$

unde $V(\vec{r}_i)$ este potențialul în punctul $\vec{r}_i$ și unde s-a considerat ψ_0 ca o undă plană cu amplitudinea unitară în toate punctele și cu factorul de fază $\exp(2\pi i \vec{k} \vec{r}_i)$.

Dacă $|\vec{r}|, |\vec{r} - \vec{r}_i| \gg |\vec{r}_i|$, atunci se poate înlocui în numitor $|\vec{r} - \vec{r}_i|$ prin r, iar în exponent prin $r - (\vec{k}' \vec{r}_i / k)$, unde $\vec{k}'$ este vectorul de undă al undei difractate, și $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$ în afara atomului. Prin urmare,

$$\psi_d = \frac{2\pi m_0 e}{h^2} \frac{\exp(2\pi i k r)}{r} \int_{\text{atom}} V(\vec{r}_i) \exp(2\pi i (\vec{k} - \vec{k}') \vec{r}_i)\, d\tau_i, \qquad (177.III)$$

care reprezintă o undă sferică a cărei amplitudine este proporțională cu integrala. Factorul $2\pi i (\vec{k} - \vec{k}') \vec{r}_i$ corespunde diferenței de fază.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

a undelor împrăştiate în punctul i şi în sursă. Pentru $\vec{K}' = \vec{k}' - \vec{k}$, unde $|\vec{K}'| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$ (fig. 58.III), integrala devine

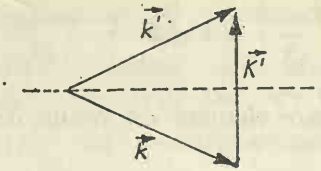


Fig. 58.III

$$I = \int_{\text{atom}} V(\vec{r}_i) \exp\ (-2\pi i \vec{K}' \vec{r}_i)\, d\tau_i, \qquad (178.III)$$

care nu reprezintă altceva decît transformata Fourier a potenţialului. Întrucît există o legătură reciprocă între potenţialul electric şi densitatea de sarcină, această integrală corespunde transformatei Fourier a densităţii de sarcină $\rho_i(\vec{r})$. Avînd în vedere că

$$V(\vec{r}_i) = \int \frac{\rho(r_j)\, d\tau_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \qquad (179.III)$$

unde i şi j reprezintă două puncte în atom, transformata Fourier se poate scrie sub forma

$$I = \int \rho_j \exp(-2\pi i \vec{K}' \vec{r}_j)\, d\tau, \int \frac{\exp(-2\pi i \vec{K}'(\vec{r}_i - \vec{r}_j))\, d\tau_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \qquad (180.III)$$

Prima integrală este egală cu $e(Z - f_x)$, unde e reprezintă sarcina electronului, Z numărul atomic, iar f_x amplitudinea atomică pentru împrăştierea razelor X. A doua integrală este egală cu $(\pi K'^2)^{-1}$. Punînd

$$\psi_d(r) = f(\theta)\frac{\exp(2\pi i k r)}{r}, \qquad (181.III)$$

pentru amplitudinea atomică de împrăştiere $f(\theta)$ se obţine

$$f(\theta) = \frac{m_0 e^2}{2h^2}\left(\frac{\lambda}{\sin\theta}\right)^2 (Z - f_x), \qquad (182.III)$$

unde primul factor din paranteză este condiţionat de împrăştierea fasciculului Rutherford pe nuclee, iar al doilea factor reprezintă împrăştierea

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pe norul electronic. Întrucît amplitudinea de împrăștiere este proporțională cu $(\sin\theta)^{-2}$, ea scade rapid cu creșterea unghiului, așa cum s-a putut vedea și la studiul razelor X.

La viteze mari v, valoarea lui $f(\theta)$ trebuie corectată cu luarea în considerare a efectelor relativiste, și aceasta înseamnă că, pe lîngă corecția aplicată lungimii de undă λ, valoarea m_0 trebuie înlocuită prin $m_0/(1 - v^2/c^2)^{1/2}$.

Amplitudinea atomică de împrăștiere pentru electroni este cu mult mai mare decît pentru razele X, în cazul cărora expresia (182.III) va avea forma $\left(\frac{e^2}{m_0 c^2}\right) f_x$. Din această cauză, electronii se difractă mult mai puternic pe atomi decît razele X.

În cristale, funcțiile de undă ale electronilor periferici vor avea alt aspect față de cele ale electronilor din atomul liber, și aceasta conduce la modificarea corespunzătoare a amplitudinilor de împrăștiere. De exemplu, pentru ionii Na^+ și Cl^- și, în general, pentru ionii din cristalele de tipul NaCl, se utilizează aceleași funcții de undă ca și în cazul atomilor liberi.

Pentru structurile metalice și covalente, funcțiile de undă ale electronilor de valență nu pot fi stabilite suficient de exact și deci exactitatea calculului amplitudinilor de împrăștiere este limitată.

Să considerăm, prin urmare, celula elementară cu atomii dispuși în punctele $\vec{r}_i$. La distanțe $|\vec{r}|$ mari în comparație cu $|\vec{r}_i|$, amplitudinea de împrăștiere pe celula elementară este dată de relația

$$A_0 = \frac{\exp(2\pi i kr)}{r} \sum_i f_i(\theta) \exp(-2\pi i \vec{K}'\vec{r}_i), \qquad (183.III)$$

unde $f(\theta)$ este amplitudinea atomică de împrăștiere pe atomul i. Relația (183.III) se mai poate scrie și sub forma

$$A_0 = \frac{\exp(2\pi i kr)}{r} F(\theta), \qquad (184.III)$$

unde $F(\theta)$ este așa-numitul factor de structură al celulei elementare, care în cazul razelor X a fost introdus pe baza unor considerații simple. Acum însă are o demonstrație mai riguroasă. Toate aceste concluzii și considerații vor fi utilizate și în cazul difracției neutronilor lenți, după cum se va vedea mai tîrziu. Prin analogie cu (171.III), relația (184.III) se mai poate scrie și sub forma

$$A_0 = \frac{2\pi m_0 e}{h^2} \frac{\exp(2\pi i kr)}{r} \int_{\text{cel. elem.}} V(\vec{r}_i) \exp(-2\pi i \vec{K}'\vec{r}_i)\, d\tau_i. \qquad (185.III)$$

Cu alte cuvinte, amplitudinea este proporțională cu transformata Fourier a potențialului. În felul acesta, factorul de structură are expresia

$$F(\theta) = \frac{2\pi m_0 e}{h^2} \int_{\text{cel. elem.}} V(\vec{r}_i) \exp(-2\pi i \vec{K}'\vec{r})\, d\tau_i. \qquad (186.III)$$

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Întrucît interesează transformata Fourier pentru o reflexie Bragg determinată (hkl), se poate scrie

$$F_{hkl} = \frac{2\pi m_0}{h^2} V_{hkl}, \tag{187.III}$$

unde V_{hkl} este coeficientul Fourier corespunzător al potențialului rețelei cristaline.

Cînd împrăștierea electronilor are loc pe un ansamblu de celule elementare, se procedează în același mod ca mai sus. Omițînd factorul $\frac{\exp(2\pi i k r)}{r}$, se obține amplitudinea de împrăștiere pe ansamblul celulelor elementare:

$$\Phi_g = \sum_n F_n \exp(-2\pi i \vec{K'} \vec{r}_n), \tag{188.III}$$

unde F_n este factorul de împrăștiere pe celula elementară n și $\vec{r}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$. Vectorul $\vec{K'}$ poate coincide cu vectorul rețelei inverse și are deci expresia analitică de forma $\vec{K'} = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3$. Prin urmare, (188.III) se scrie

$$\Phi_g = \sum_n F_n \exp[-2\pi i (n_1 g_1 + n_2 g_2 + n_3 g_3)]. \tag{189.III}$$

Difracție puternică se obține atunci cînd $(n_1g_1 + n_2g_2 + n_3g_3)$ este un număr întreg pentru toți n_1, n_2, n_3, adică atunci cînd $g_1 = h$, $g_2 = k$, $g_3 = l$, unde hkl sînt numere întregi. În felul acesta, regăsim ecuațiile lui Laue, scrise sub forma

$$(\vec{K'}\vec{a}_1) = h, \ (\vec{K'}\vec{a}_2) = k, \ (\vec{K'}\vec{a}_3) = l, \tag{190.III}$$

care corespund reflexiei Bragg pe planele (hkl). Întrucît $|\vec{b}| = \frac{1}{d_{hkl}}$ și $|\vec{K'}| = 2\frac{\sin\theta}{\lambda}$, rezultă ecuația lui Bragg

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta. \tag{191.III}$$

Influența factorului de structură a fost analizată în cazul difracției razelor X, unde s-a văzut că regula factorului de structură stabilește regulile de selecție pentru liniile de difracție. Dacă f este amplitudinea de

împrăștiere a unui grup de atomi legați de fiecare nod al rețelei, atunci (188.III) se poate reprezenta sub forma

$$\Phi_g = f \sum_n \exp\left(-2\pi i \vec{K}' \vec{r}_n\right), \qquad (192.III)$$

unde $\vec{r}_n$ dă poziția nodului n al rețelei, adică Φ_g se determină prin transformata Fourier a rețelei [33].

Nu este greu de văzut că pentru celula elementară cu centru de simetrie termenii sinusoidali din expresia factorului de structură se simplifică și rămîne atunci

$$F_{hkl} = \sum_i f_i(\theta) \cos 2\pi \left(\frac{hx}{a_1} + \frac{ky}{a_2} + \frac{lz}{a_3}\right), \qquad (193.III)$$

unde hkl sînt indicii Miller ai planelor de reflexie, x, y, z coordonatele atomilor în rețea, iar a_1, a_2, a_3 parametrii rețelei cristaline.

Efectele de difracție care apar prin căderea unui fascicul monocromatic de electroni cu lungimea de undă λ pe o rețea cristalină se descriu cu ajutorul relației Bragg (191.III). Reflexiile de primul ordin de la planele (hkl) se notează cu (hkl), iar cele de ordinul n se notează cu (nh, nk, nl). O asemenea scriere este justificată, pentru că reflexia de ordinul n se poate considera ca o reflexie pe o serie de plane (nh, nk, nl) paralele cu (hkl), cu distanța interplanară (d_{hkl}/n).

După ce se calculează d prin înlocuirea tuturor indicilor hkl în expresiile corespunzătoare, se pot determina cu ajutorul relației Bragg abaterile așteptate ale electronilor difractați. Comparînd rezultatele cu experiența, se constată că unele reflexii lipsesc sau sînt foarte slabe. Aceasta se datorește dispoziției atomilor în celula elementară.

Astfel, la rețelele cubice cu fețe centrate, reflexiile (100) lipsesc, fiindcă undele care coincid ca fază, reflectate de la planele succesive (100), se găsesc în antifază cu undele reflectate de planele cu densitate atomică egală, care trec prin atomii din centrul fețelor. Pe de altă parte, reflexia (111) apare. Undele de la toate planele (100) și de la planele intermediare vor fi în fază dacă unghiul θ este astfel încît $n = 2$ în expresia Bragg, și în felul acesta apare al doilea ordin al reflexiei (100), adică (200). Regulile de selecție a reflexiilor permise se pot da din calculul factorului de structură.

În timpul traversării probei de către electroni o parte din ei suferă o împrăștiere neelastică și astfel o parte a energiei se transmite rețelei. Aceasta formează fondul general al figurii de difracție, care este mai intens în apropierea fasciculului nedeviat, dar intensitatea lui scade rapid pentru unghiuri mari.

Pe măsură ce electronii se abat de la direcția definită de condiția Bragg, intensitatea liniilor de difracție se micșorează. Gradul de slăbire depinde de mai mulți factori, incluzînd și numărul planelor de reflexie N, adică depinde de extensiunea *rețelei cristaline* ε, unde $\varepsilon = Nd$. Calculul exact arată că

$$\beta = k \frac{\lambda}{\varepsilon \cos\theta}, \qquad (194.III)$$

unde β este semilărgimea unghiulară a reflexiei, iar k o constantă care depinde de indicii (hkl), nu însă şi de ordinul reflexiei.

Lărgirea fasciculului difractat mai poate fi cauzată de tensiunile reţelei cristaline, de efectele de refracţie, de pătrunderea limitată a electronilor în adîncime, de dimensiunile sursei, de stabilitatea sursei, de tensiunea curentului din lentile etc.

2.2. *Sfera de reflexie a lui Ewald*

Cu ajutorul reţelei inverse, prin construcţia sferei de reflexie a lui Ewald se pot prevedea şi se pot interpreta liniile de difracţie. Construcţia sferei este dată în figura 59.III. Centrul sferei de reflexie este situat faţă de originea sistemului O al reţelei inverse la distanţa $1/\lambda$ şi vectorul $\vec{OC}$ are orientarea contrară fasciculului incident; evident că raza sfere este $1/\lambda$. Se demonstrează că fasciculul difractat apare numai în cazul cînd sfera intersectează nodul P al reţelei inverse şi direcţia fasciculului difractat se dă cu direcţia vectorului $\vec{CP}$. Se vede că unghiul $OCP = 2\theta$

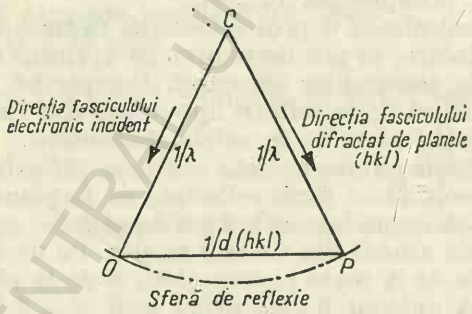


Fig. 59.III

Raza sferei Ewald este de zeci şi sute de ori mai mare decît distanţa dintre nodurile reţelei inverse. Figura de difracţie care se obţine pe ecranul fluorescent sau pe placa fotografică reprezintă o proiecţie mărită a nodurilor reţelei inverse intersectate de sfera Ewald.

2.3. *Metodica experimentală în difracţia de electroni* (camera pentru difracţia electronică)

Cea mai simplă cameră de difracţie electronică constă din tunul electronic *2*, lentila electronică *3*, proba *4* şi ecranul de observare *5* (sau placa fotografică) (fig. 60.III).

Dacă R este deplasarea radială a fasciculului electronic difractat de la pata centrală corespunzătoare fasciculului electronic nedifractat pe ecran, atunci este evident că

$$R = L \operatorname{tg} 2\theta, \tag{195.III}$$

L fiind lungimea camerei. Măsurînd R și L și știind lungimea de undă λ, cu ajutorul relației Bragg se poate determina distanța interplanară d.

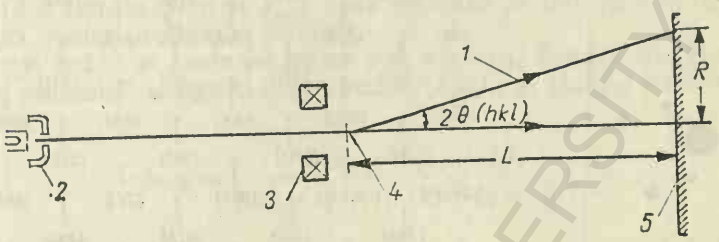


Fig. 60.III

Dat fiind că λ este foarte mic și unghiul de difracție este mic, cele două relații se pot reuni:

$$Rd = L\lambda, \tag{196.III}$$

relație care satisface majoritatea calculelor de difracție, afară de cazul cînd precizia se cere a fi mai mare de 0,01%. În acest caz se utilizează expresia

$$Rd = \lambda L[1 - 3R^2/8L^2]. \tag{197.III}$$

2.4. *Aplicațiile difracției de electroni*

2.4.1. Tipuri principale de electronograme

Electronogramele se pot obține fie cu ajutorul probelor transparente, fie cu ajutorul metodei prin reflexie, cea de-a doua fiind mai puțin aplicată în special datorită faptului că aici aproape jumătate din imagine este întunecată de proba masivă.

2.4.1.1. *Electronogramele monocristalelor.* Figurile de difracție punctuale, care reprezintă imaginea mărită a planelor rețelei inverse, se obțin de la probe monocristaline. Astfel, în figura 61.III este reprezentată electronograma unei lamele de grafit orientată perpendicular pe fascicul. În majoritatea cazurilor, probele monocristaline se obțin prin subțierea

monocristalelor sub formă de filme sau prin creştere epitaxială din fază gazoasă. Dacă peliculele sînt foarte subţiri, nodurile reţelei inverse se deformează sub formă de liniuţe, aşa cum este redat în figura 62.III. Aici este reprezentată o secţiune a reţelei inverse a unei pelicule monocristaline cubice cu feţe centrate, normală la direcţia [1$\bar{1}$0], iar grosimea

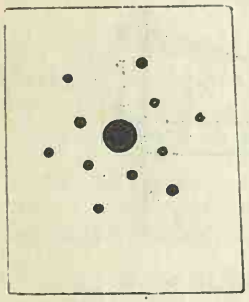


Fig. 61.III

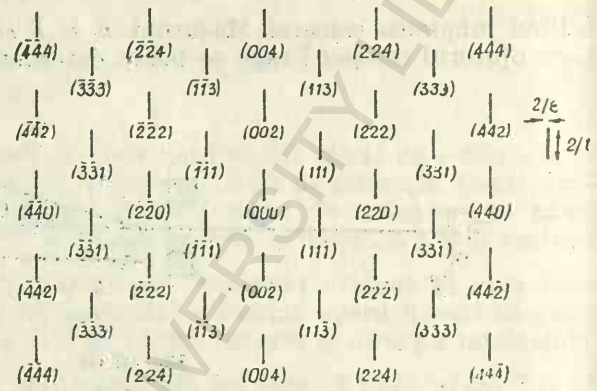


Fig. 62.III

Fig. 63.III

peliculei în direcţia [001] este t. Dacă însă fasciculul de electroni se propagă în cristal pe direcţia [001], apare figura de difracţie punctuală, dată în figura 9.I. *b*, valabilă pentru reţeaua cubică cu feţe centrate. Pe electronograma germaniului cu orientarea (111), din figura 63.III se observă nodurile reţelei inverse de tipul [[111]], situate între nodurile de tipul [[220]].

Electronograme cu liniuţe se obţin în studiul monocristalelor foarte subţiri cu plane cristaline paralele cu fasciculul incident. Astfel, dacă cristalul cu structura cubică cu feţe centrate este foarte subţire în direcţia [001], figura de difracţie va fi proiecţia planului reţelei inverse (fig. 62.III), cînd fasciculul cade pe direcţia [1$\bar{1}$0]. Asemenea electronograme se obţin

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în cristale cu defecte sau de la cristale peliculare care conțin incluziuni sub formă de pelicule. Dacă cristalul este foarte subțire (aproximativ două plane atomice), liniile devin neîntrerupte.

Se remarcă faptul că toate segmentele egale și paralele cu *ab* (fig. 9.I. *b*) măresc indicii Miller cu aceeași valoare, 220, și toate segmentele paralele cu *cd* măresc indicii Miller cu 200.

Dacă figura de difracție se obține de la un cristal cunoscut, valorile medii ale cîtorva astfel de distanțe pe placa fotografică dau valorile exacte R pentru a fi introduse în relația (196.III). Soluția acestei ecuații dă distanța interplanară d, care poate fi comparată cu valorile teoretice obținute din relația pentru d_{hkl}, ceea ce duce la indicii posibili $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$ etc. pentru reflexiile interne.

Acești indici și semnele lor se pot verifica, fiindcă unghiul definit de „pata centrală" a figurii cu reflexiile $(h_1k_1l_1)$ și $(h_2k_2l_2)$ trebuie să verifice relația

$$\cos\varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{[(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)\,(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)]^{1/2}}. \qquad (198.III)$$

Direcția fasciculului electronic incident $h_3k_3l_3$ se determină cu relațiile

$$h_3 = k_1l_2 - k_2l_1\,; \quad k_3 = l_1h_2 - l_2h_1\,; \quad l_3 = h_1k_2 - h_2k_1. \qquad (199.III)$$

Aceste calcule sînt foarte comode în cazul figurilor de difracție cu puncte puține.

Dacă se obține o electronogramă punctuală de la o probă necunoscută, atunci trebuie format un set întreg de valori d ale distanțelor interplanare pentru toate valorile razelor R de la centru la pata de difracție; produsul λL se determină cu o probă cunoscută (etalon).

Valorile d trebuie comparate cu valorile din tabele pentru roengenografia pulberilor sau, și mai bine, cu valorile d pentru compusul sau elementul așteptat. Oricare identificare experimentală trebuie confruntată cu rezultatele din expresia (198.III).

Dimensiunea orizontală a cristalului se poate evalua din semilărgimea fiecărei pete cu considerarea factorilor care duc la lărgirea ei. Dacă W este semilărgimea experimentală, iar w' lărgimea petei centrale în absența probei, atunci semilărgimea petei dată de probă este

$$w = \sqrt{W^2 - w'^2}. \qquad (200.III)$$

În absența tensiunilor rețelei și a refracțiilor avem

$$w = K\lambda L/\varepsilon. \qquad (201.III)$$

Grosimea t a unei pelicule monocristaline cu planul perpendicular pe fasciculul incident se poate evalua din dimensiunea unghiulară a petelor

apropiate de centrul figurii, unde sfera Ewald intersectează liniuţele reţelei inverse.

Dacă extremitatea liniuţei (*hkl*) atinge sfera ca în figura 64.III, atunci unghiul dintre fasciculul difractat de la planul (*hkl*) şi fasciculul nedeviat va fi $\sqrt{2\lambda/t}$. Zonele circulare ale petelor corespunzătoare nodurilor pe alte plane ale reţelei inverse vor fi în afara zonei circulare centrale.

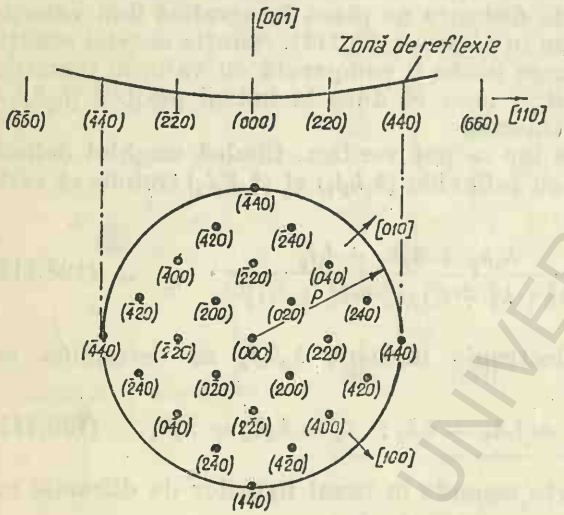


Fig. 64.III

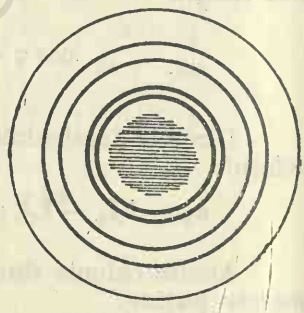


Fig. 65.III

2.4.1.2. *Electronogramele probelor policristaline.* Dacă în calea fasciculului incident sînt dispuse cîteva cristalite, se poate prevedea figura de difracţie rezultantă, construind reţele inverse pentru toate cristalitele. Toate aceste reţele vor avea o origine de coordonate comună şi toate orientările lor relative şi valorile unghiurilor se determină din orientările relative şi mărimile cristalitelor. Cînd sfera Ewald intersectează un nod al reţelei inverse, apar figurile de difracţie.

Combinarea reţelelor inverse ale unui mare număr de cristalite orientate la întîmplare duce la apariţia unei serii de suprafeţe sferice în spaţiul invers, cu toate razele posibile 1/d. Prin urmare, figura de difracţie reprezintă un set de cercuri concentrice, iar electronii nedifractaţi dau o pată în centrul lor comun. Această figură nu depinde de direcţia fasciculului incident, iar intensitatea fiecărui cerc de difracţie este proporţională cu factorul de repetare *j*. Dacă numărul cristalitelor este mic, se obţine o electronogramă cu cercurile pe care se văd reflexiile separate. Astfel, în figura 65.III se arată schematic electronograma (cercurilor policristaline) obţinută în mod obişnuit de la cîteva secţiuni ale policristalului de aluminiu [31].

Apariția și dispoziția relativă a cercurilor pe electronogramă se pot determina cu ajutorul factorului de structură pentru un cristal cunoscut. În cazul unui cristal cu simetrie cubică, ținînd cont de expresia pentru distanța interplanară d $(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} = a$ și de relația (199.III), se poate determina raza cercului de difracție :

$$R_{hkl} = \frac{\lambda L}{a}(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}. \qquad (202.III)$$

Întrucît $\lambda L/a$ este o mărime constantă pentru o electronogramă dată, valoarea R_{hkl} se modifică proporțional cu $(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$. Astfel se vede că reflexiile permise pentru o structură cubică cu fețe centrate au toți indicii fie numere pare, fie numere impare (după factorul de structură). Succesiunea cercurilor de difracție în ordinea creșterii razei va fi următoarea : {111}, {200}, {311}, {222}, {400}, {331}, {420}, {422},... Razele cercurilor, cum era de așteptat, sînt proporționale cu numerele $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{8}$, $\sqrt{11}$, $\sqrt{12}$, $\sqrt{16}$, $\sqrt{19}$, $\sqrt{20}$, $\sqrt{24}$,...

Asemenea dependențe simple au loc și pentru restul structurilor cubice și ajută la interpretarea electronogramelor [33].

La multe probe policristaline, cristalitele au o axă determinată a zonei [hkl], care este dirijată într-o direcție comună. Direcția [hkl] se

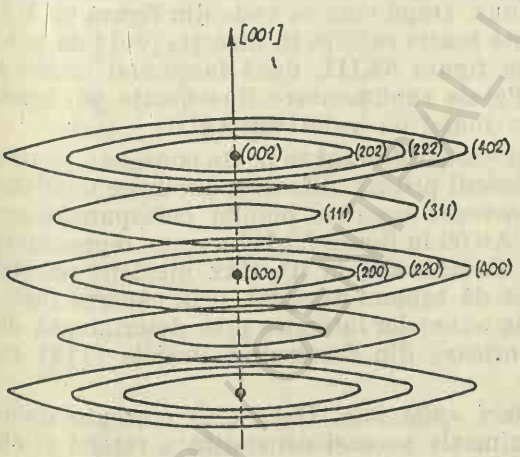


Fig. 66.III

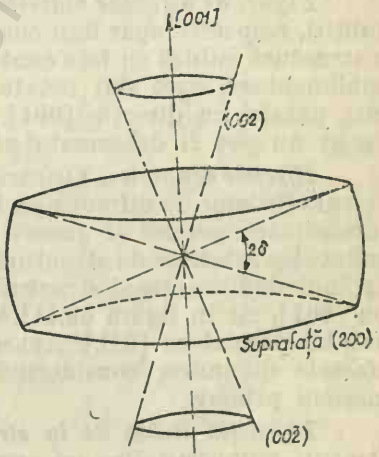


Fig. 67.III

numește *axa texturii*. De exemplu, cristalitele din straturile superficiale ale metalelor laminate cu structură cubică cu fețe centrate tind să se orienteze cu axa zonei [110] perpendicular pe suprafață. În afară de aceasta, multe depuneri electrolitice și pelicule preparate prin evaporare în vid pe un suport rece sau amorf prezintă o orientare preferențială. O

combinaţie de reţele inverse ale probei policristaline, cu orientarea preferenţială exactă [*hkl*], se poate obţine prin rotirea reţelei inverse a monocristalului în jurul axei [*hkl*] şi, ca rezultat, în spaţiul invers apar o serie de cercuri.

În figura 66.III este reprezentată o parte a reţelei inverse a unei probe policristaline cubice cu feţe centrate cu orientarea preferenţială [001]. Dacă axa texturii nu este fixă, ci cuprinsă într-un con cu unghiul la vîrf 2δ, cercurile se transformă în zone sferice (fig. 67.III).

Din aceste exemple se vede că la incidenţa fasciculului electronic paralel cu axa de textură se formează cercuri pe figura de difracţie. Intensitatea acestor cercuri se va deosebi de cea a probei fără o orientare ordonată a cristalitelor, fiindcă se modifică factorul de repetare şi, în plus, multe cercuri ale figurii probelor neorientate pot lipsi pe aceste electronograme ale eşantioanelor texturate.

La probele monocristaline groase, figura devine neclară din cauza difracţiei difuze a fasciculului incident. În plus, apar perechi de linii negre şi albe paralele.

2.4.2. Unele complicaţii ale electronogramelor punctuale

2.4.2.1. *Pete suplimentare.* Acestea pot apare în diferite forme.

Figuri de difracţie bidimensionale apar cînd se studiază cristale foarte subţiri, respectiv apar linii continue. După cum se vede din figura 62.III, o structură cubică cu feţe centrate foarte subţire în direcţia [001] dă pete suplimentare, care sînt redate în figura 68.III, dacă fasciculul incident este paralel cu direcţia [001]. Petele suplimentare (însemnate pe desen cu x) nu pot fi desemnate prin indici cu valori întregi.

Efectele dinamice. Oricare fascicul difractat se poate considera pentru restul efectelor de difracţie ca fascicul primar. Efectele dinamice modifică intensitatea petelor şi uneori provoacă apariţia petelor corespunzătoare reflexiilor interzise de structură. Astfel în figura 69.III.*a* este reprezentat tabloul de difracţie al structurii diamantului la un flux incident paralel cu [001], iar în figura 69.III.*b* se dă tabloul aşteptat prin căderea fasciculului paralel cu [011]. Apariţia punctelor interzise este determinată de efectele dinamice, considerînd oricare din fasciculele iniţiale {111} ca fascicul primar.

Difracţia dublă de la straturi epitaxiale. Dacă sînt crescute două straturi monocristaline cu aproximativ aceeaşi constantă a reţelei şi cu orientare paralelă, iar razele difractate de la o probă sînt considerate ca fascicule primare pentru difracţia celei de-a doua reţele, atunci apar pete suplimentare (fig. 70.III).

Din cele descrise mai sus rezultă că electronografia prezintă unele avantaje în studiul structurii faţă de roentgenografie. Astfel electronul, fiind o particulă cu sarcină electrică, este difractat atît de către electronii atomului, cît şi de către nucleu. Din această cauză, intensitatea

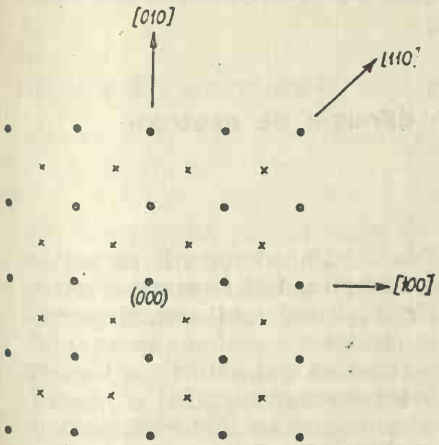
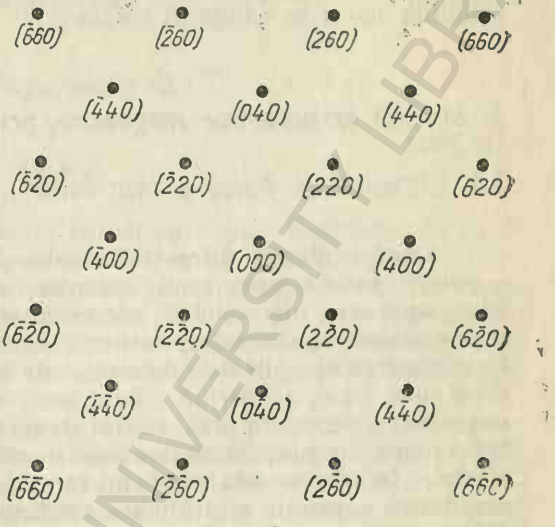


Fig. 68.III



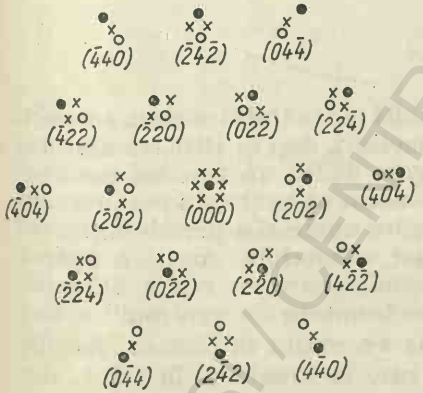


Fig. 70.III

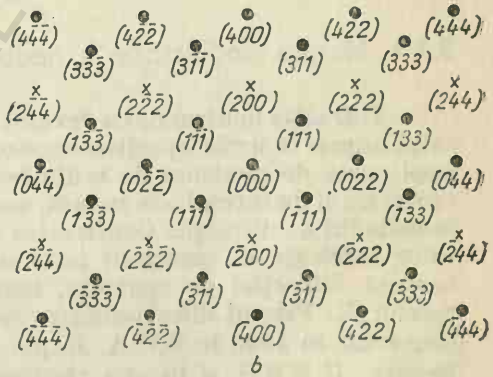


Fig. 69.III

BCU IAS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

liniilor este mult mai mare şi timpul de expunere mult mai scurt faţă de cazul difracţiei de raze X. Cantitatea de informaţii obţinute prin electronografie este mai mare decît prin roentgenografie; în plus, sînt accesibile studiului şi probele foarte subţiri şi se pot determina coordonatele atomilor uşori în compuşii chimici.

3. Studiul structurilor magnetice prin difracţie de neutroni

3.1. *Elemente de fizică a neutronilor*

Dacă aplicaţia difracţiei razelor X la studiul structurii corpurilor a permis investigarea lumii atomice, care formează diversitatea cristalelor, aplicarea difracţiei de electroni a lărgit şi mai mult cercul problemelor accesibile studiului, datorită sarcinii electrice specifice electronului. Descoperirea şi aplicarea difracţiei de neutroni au constituit un fapt cu totul nou, care, acoperind cercul problemelor roentgenografiei şi electronografiei, a permis în plus studiul structurilor magnetice, datorită momentului magnetic propriu neutronului şi neutralităţii lui din punct de vedere electric. În felul acesta, modelul teoretic al substanţelor fero- şi antiferomagnetice a primit o strălucită confirmare experimentală. În urma studiilor neutronografice, lumea reală a structurilor magnetice a depăşit cu mult aşteptările şi fantezia teoretică prin multitudinea şi diversitatea ei.

3.1.1. Natura ondulatorie a neutronului

Difracţia neutronilor a devenit aplicabilă la studiul structurii corpului solid numai în urma apariţiei reactorilor nucleari, deşi în 1936, cu ajutorul unei surse de neutroni de radiu-beriliu, care dădea un fascicul nemonocromatic şi de intensitate redusă, s-a demonstrat că neutronii pot prezenta fenomenul de difracţie. Construirea reactorilor nucleari a permis obţinerea unor fascicule de neutroni intense şi uşor colimabile. Astfel a apărut tehnica difracţiei de neutroni, foarte asemănătoare cu cea a difracţiei razelor X. Primul difractometru, sau „spectrometru cu neutroni" a fost construit în 1945 în S.U.A. Rapid metoda s-a extins în Canada, Anglia, Franţa, U.R.S.S. şi în alte ţări, printre care şi România, la I.F.A. din Bucureşti.

Dacă pentru studiul dispoziţiei atomilor în corpul solid se folosesc neutroni sau alte particule cu proprietăţi ondulatorii, viteza lor trebuie să fie astfel încît lungimea de undă corespunzătoare să fie de ordinul distanţei dintre atomi. Astfel, în cazul neutronilor, conform relaţiei (161.III), lungimea de undă este $\lambda = h/p$. Pentru neutronii care suferă pînă la ieşirea din reactor numeroase ciocniri cu atomii la temperatura T, viteza

lor medie pătratică, corespunzătoare temperaturii T, se definește din relația

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT, \tag{203.III}$$

unde k este constanta lui Boltzmann, astfel că

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{3mk\,T}. \tag{204.III}$$

De aici rezultă că lungimile de undă corespunzătoare temperaturii de 0 și 100°C sînt 1,55 și 1,33 Å. Acesta constituie un caz fericit, deoarece asemenea lungimi de undă sînt cele mai comode în studiul solidului, întrucît neutronii corespunzători acestor temperaturi sînt cel mai ușor de obținut în reactori. Acești neutroni sînt frînați în reactor prin numeroase ciocniri cu atomii mediului de frînare (grafit sau apă grea) și tind spre un echilibru termic la temperatura reactorului [64], [65].

Distribuția vitezelor neutronilor este de tip maxwellian corespunzînd unei temperaturi de 100°C. Practicînd în peretele reactorului un colimator, se poate extrage din reactor un fascicul de astfel de neutroni. Distribuția neutronilor după lungimile de undă într-un astfel de fascicul

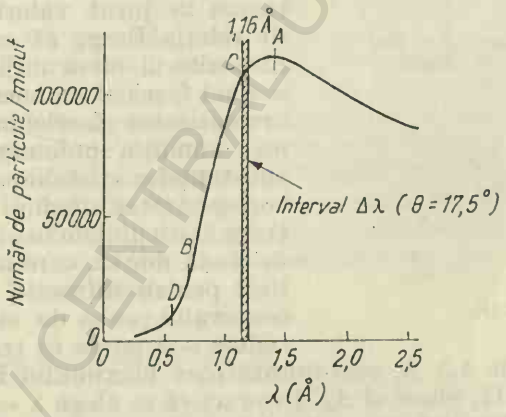


Fig. 71.III

colimat este reprezentată în figura 71.III. Se demonstrează că, dacă $\nu_\lambda d\lambda$ este numărul neutronilor emiși într-o secundă în diapazonul de lungimi de undă λ și $\lambda + d\lambda$, atunci

$$\nu_\lambda = \frac{2N_1}{\lambda}\left(\frac{E}{kT}\right)^2 e^{-E/kT}, \tag{205.III}$$

unde N_1 este numărul total al neutronilor (de toate vitezele) care sînt emiși într-o secundă, iar E energia neutronilor cu lungimea de undă λ. În figura de mai sus se dă curba dependenței numărului de neutroni numărați într-un minut în fasciculul difractat pe un monocristal de FCa, așezat astfel încît succesiv să reflecte unde de diferite lungimi. Forma acestei curbe nu corespunde exact cu curba distribuției neutronilor din reactor după lungimile de undă, deoarece ea depinde în special de schimbarea capacității de reflexie a cristalului în funcție de lungimea de undă. Din curbă, totuși, se poate aprecia la care lungime de undă corespunde viteza maximă de măsurare a detectorului. Astfel se vede că spectrul neutronilor este „alb", analog spectrului corespunzător Roentgen (în absența suprapunerii liniilor caracteristice) [66].

3.1.2. Monocromatizarea fasciculului de neutroni

Un montaj experimental simplu pentru determinarea distribuției neutronilor după lungimile de undă este arătat în figura 72.III. Fasciculul de neutroni din reactor cade pe cristalul suficient de mare pentru a-l intercepta integral, apoi se determină numărul de neutroni căzuți pe detector pentru diferite unghiuri Bragg θ.

Pentru un unghi oarecare θ fixat, neutronii se vor reflecta în contor numai în cazul cînd lungimea de undă corespunzătoare se află în domeniul îngust în jurul valorii λ, determinată de relația Bragg ($\lambda = 2d \sin\theta$). Astfel, dispozitivul oferă mijlocul de obținere a unui fascicul monocromatizat. Monocromatizarea fasciculului de neutroni este condiția premergătoare studiului substanțelor cristaline. Alegînd în mod corespunzător unghiul θ, se poate extrage fasciculul de neutroni cu lungimea de undă dorită, care apoi poate fi utilizat pentru difracție, așezînd în locul contorului proba de studiat. La prima vedere s-ar părea că trebuie aleasă lungimea de undă de 1,5 Å, corespunzătoare maximului intensității fasciculului (fig. 71. III, punctul A). În practică se alege $\lambda = 1{,}16$ Å (punctul C), din cauza reflexiilor de ordinul doi (D), care în acest caz sînt mai mici decît pentru $\lambda = 1{,}5$ Å. Pentru cristalul FCa s-au ales ca plane de reflexie (111), din care cauză, dacă se orientează cristalul astfel ca să reflecte $\lambda = 1{,}5$ Å, simultan apare reflexia de ordinul doi (222) pentru undele de două ori mai mici $\lambda = 0{,}75$ Å (B), cu un număr de neutroni destul de mare, fapt care ar putea îngreuia interpretarea figurii de difracție.

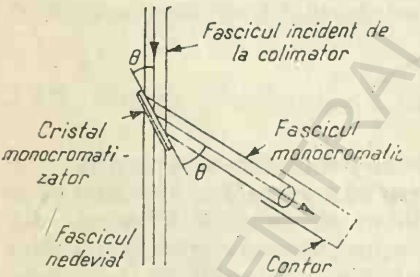


Fig. 72.III

Analiza fasciculului reflectat se face cu un al doilea cristal. Astfel, în figura 73.III se dă rezultatul analizei cînd al doilea cristal este tot

FCa, dar a fost așezat astfel încît reflexia să aibă loc de la planele (220). Reflexia fasciculului cu $\lambda = 1{,}16$ Å corespunde maximului de 4 000 neutroni/min, în timp ce reflexia cu o lungime de undă jumătate corespunde numai la 30 neutroni/min.

Este necesar totuși să se specifice deosebirile dintre proprietățile fasciculelor monocromatice de radiații X și de neutroni. În cazul razelor X, fasciculul reflectat conține numai o linie sau un dublet apropiat din

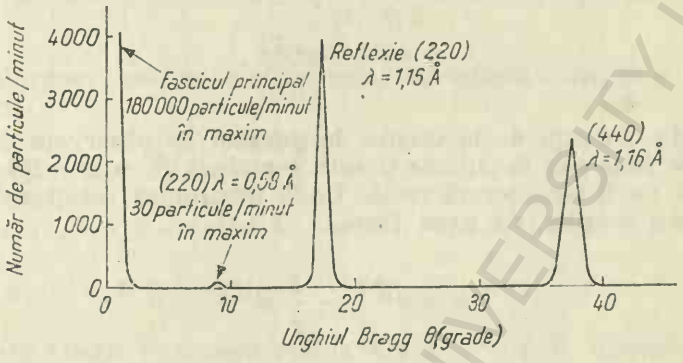


Fig. 73.III

spectrul Roentgen, de exemplu linia K_α a cuprului; monocromatorul, totuși, separă această linie de restul intervalului de lungimi de undă, care formează fondul radiației. În cazul fasciculului de neutroni nu există un spectru de linii și monocromatorul taie simplu banda de lungimi de undă (cum se vede în figura 71.III). Lărgimea acestei benzi este determinată în mare măsură de gradul de divergență unghiulară a fasciculului care iese din colimator în plan orizontal. Practic, acest unghi duce, pentru o divergență de $\pm 0{,}5°$, la o bandă de lungimi de undă cu lărgimea 0,05 Å. Intervalul de lungimi de undă este unul dintre factorii care determină capacitatea de rezoluție a măsurătorilor de difracție, în special pentru unghiuri Bragg mari.

3.1.3. Împrăștierea neutronilor pe atomi

Lungimea de undă a neutronilor nu este cu mult mai mică decît cea a razelor X, totuși mecanismul de împrăștiere pe atomi se deosebește de mecanismul împrăștierii roentgen.

În cazul razelor X, obiectul principal al împrăștierii este electronul, care, avînd sarcină, interacționează cu radiația X.

La împrăștierea neutronilor, obiectul principal de împrăștiere la majoritatea atomilor îl constituie nucleul și nu electronul, excepție făcînd substanțele magnetice (elementele de tranziție), la care împrăștierea pe electroni joacă un rol însemnat.

3.1.3.1. *Împrăştierea neutronilor pe atomi izolaţi.* În cazul atomilor izolaţi, dacă unda plană asociată neutronului, descrisă de funcţia de undă

$$\psi = e^{i(\vec{k}\vec{r})}, \tag{206.III}$$

(unde $k = 2\pi/\lambda$ este numărul de undă) cade pe un nucleu, atunci unda difractată, avînd o simetrie sferică, după cum s-a văzut, are forma

$$\psi = -\frac{b}{r} e^{i(\vec{k}\vec{r})}, \tag{207.III}$$

unde $\vec{r}$ este distanţa de la origine la punctul de observare. Mărimea b se numeşte *lungimea de difuzie* şi este complexă ($b = \alpha + i\beta$); în continuare însă va fi considerată reală. Unda neutronică rezultantă în urma suprapunerii stărilor va avea forma

$$\psi = e^{i(\vec{k}\vec{r})} - \frac{b}{r} e^{i(\vec{k}\vec{r})}. \tag{208.III}$$

Utilizînd aceste relaţii, se poate defini *secţiunea eficace de împrăştiere de către nuclee*:

$$\sigma = \frac{\text{fluxul neutronilor difractaţi}}{\text{fluxul neutronilor incidenţi}} = 4\pi r^2 v \frac{|(b/r)\, e^{i(\vec{k}\vec{r})}|^2}{v\,|e^{i(\vec{k}\vec{r})}|^2} = 4\pi b^2, \tag{209.III}$$

unde v este viteza neutronilor.

În stare legată în corpul solid, neutronul nu cedează energie nucleului prin împrăştiere elastică; în gaz însă, unde nucleul se mişcă, prin ciocnire îşi schimbă energia. Secţiunile eficace ale nucleelor libere şi legate sînt date de relaţia

$$\sigma_{\text{lib}} = \left(\frac{A}{A+1}\right)^2 \sigma_{\text{leg}}, \tag{210.III}$$

unde A este numărul de masă.

Relaţiile obţinute mai sus sînt valabile pentru nucleul de spin nul. Dacă spinul nucleului împrăştietor este I, atunci suma lui cu spinul neutronului egal cu 1/2 poate duce la formarea nucleelor compuse de două tipuri: cu spinul $I + 1/2$ sau $I - 1/2$. Acestor două tipuri de nuclee compuse le corespund şi două lungimi de împrăştiere diferite, b_+ şi b_-, şi două tipuri diferite de împrăştiere. Secţiunea totală de împrăştiere σ pentru nuclee va avea forma

$$\sigma = \mathcal{S} + \mathcal{I}, \tag{211.III}$$

unde $\mathcal{S}$ este secțiunea pentru împrăștierea coerentă, adică împrăștierea coerentă cu cea a împrăștierii de la alte nuclee, capabilă să interfereze cu ele, iar $\imath$ secțiunea necoerentă.

Mărimile $\mathcal{S}$ și $\imath$ se pot exprima prin b_+ și b_- și prin ponderile efective ale ambelor stări posibile ale nucleului compus w_+ și w_- :

$$w_+ = \frac{I+1}{2I+1}; \quad w_- = \frac{I}{2I+1}; \quad w_+ + w_- = 1. \qquad (212.III)$$

Prin urmare, secțiunile eficace ale împrăștierii coerente și necoerente se pot scrie

$$\mathcal{S} = 4\pi(w_+ b_+ + w_- b_-)^2, \qquad (213.III)$$

$$\imath = 4\pi w_+ w_- (b_+ - b_-)^2 = 4\pi\{(w_+ b_+^2 + w_- b_-^2) - (w_+ b_+ + w_- b_-)^2\}, \qquad (214.III)$$

$$\sigma = 4\pi(w_+ b_+^2 + w_- b_-^2). \qquad (215.III)$$

Aceste relații înlocuiesc relația unică $\sigma = 4\pi b^2$, adevărată pentru nucleele cu spin nul.

3.1.3.2. *Ansamble de nuclee în corpul solid.* Dacă nucleele sînt legate reciproc în cristal, lor li se poate transmite o parte din energia neutronilor incidenți, care se transformă apoi în energia de oscilație a rețelei cristaline, și, invers, atomii pot primi energia de la rețea și o pot transmite neutronilor, mărindu-le viteza. În felul acesta, la o masă finită a nucleelor procesul de împrăștiere poate fi neelastic.

Se va examina ansamblul de atomi considerați cu masă infinită. Fie $\psi = e^{i(\vec{k}\vec{r})}$ funcția de undă a neutronului incident. Funcția rezultantă după împrăștiere va fi

$$\psi = e^{i(\vec{k}\vec{r})} - \sum_{\vec{\rho}} \frac{b_\rho}{r} e^{i(\vec{k}\vec{r})} e^{i\vec{\rho}(\vec{k}-\vec{k}')}, \qquad (216.III)$$

$\vec{\rho}$ fiind vectorul dus din originea coordonatelor la nucleu, iar $\vec{k}$ și $\vec{k}'$ vectorii de undă pentru neutroni înainte și după împrăștiere. Expresia $e^{i\vec{\rho}(\vec{k}-\vec{k}')}$ se obține luînd în considerare diferența de fază a undelor de la diferite nuclee și este echivalentă cu expresia $\exp\left\{2\pi i\left(\frac{hx}{a_1} + \frac{ky}{a_2} + \frac{lz}{a_3}\right)\right\}$, unde x, y, z sînt coordonatele carteziene ale nucleului, a_1, a_2, a_3 parametrii celulei elementare cristalografice și h, k, l, indicii Miller corespunzători direcției perpendiculare pe planul de reflexie.

În acest fel, la distanța de la nucleu egală cu unitatea, amplitudinea undei difractate este

$$-\sum_{\rho} b_{\rho} \exp\left\{2\pi i\left(\frac{hx}{a_1}+\frac{ky}{a_2}+\frac{lz}{a_3}\right)\right\}, \qquad (217.III)$$

iar secțiunea de împrăștiere pe un nucleu în unitatea de unghi solid, adică *secțiunea diferențială de împrăștiere* în direcția dată, este

$$\mathrm{d}\sigma_{hkl}=\frac{1}{N_0}\left|\sum_{\rho} b_{\rho} \exp\left\{2\pi i\left(\frac{hx}{a_1}+\frac{ky}{a_2}+\frac{lz}{a_3}\right)\right\}\right|^2, \qquad (218.III)$$

unde N_0 este numărul total de nuclee în cristalul studiat, care se presupune suficient de mic pentru a neglija efectele de extincție și de absorbție a fasciculului în cristal.

3.1.3.3. *Împrăștierea integrală pe substanțe policristaline.* Pentru examinarea numărului total de neutroni împrăștiați coerent pe toate direcțiile în cazul unei substanțe policristaline, fie $\sigma(\mathcal{S})$ secțiunea totală a împrăștierii coerente obținute prin integrarea expresiei (218.III) după toate direcțiile, datorită orientării hazardate a microcristalelor. În urma acestui calcul s-a găsit că împrăștierea totală coerentă, care are loc pe celula elementară a cristalului atît pentru substanțe simple, cît și pentru combinații, este

$$\sigma(\mathcal{S})=\frac{\pi N_c}{2k^2}\sum_{(hkl)} 4\pi F_{hkl}^2\, d_{hkl}; \qquad (219.III)$$

Însumarea se efectuează pe toate planele (hkl) care pot da reflexii Bragg pentru lungimea de undă dată, adică pe toate planele pentru care $d_{hkl}\geqslant\frac{\lambda}{2}$; N_c este numărul de celule elementare în unitatea de volum, iar F_{hkl}^2 pătratul amplitudinii de structură al celulei elementare pentru reflexiile (hkl):

$$F_{hkl}^2=\left|\sum b\exp\left\{2\pi i\left(\frac{hx}{a_1}+\frac{ky}{a_2}+\frac{lz}{a_3}\right)\right\}^2\right|, \qquad (220.III)$$

unde însumarea se realizează pe toți atomii celulei elementare; în combinații chimice, valoarea b pentru fiecare nod al rețelei corespunde unui atom determinat, așezat în acel punct.

Punînd $k=2\pi/\lambda$, se poate transcrie relația (219.III) astfel:

$$\sigma(\mathcal{S})=\frac{N_c\lambda^2}{2}\sum_{\substack{hkl\\ d\geqslant\lambda/2}} F_{hkl}^2\, d_{hkl}, \qquad (221.III)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

expresie care determină secțiunea totală a împrăștierii coerente a celulei elementare. Pentru lungimi de undă foarte mari, cînd λ este mai mare decît dublul distanței maxime dintre planele rețelei cristalului, $\sigma(\mathcal{S})$ se anulează.

Împrăștierea totală se obține prin însumarea $\sigma(\mathcal{S}) + \sigma(\imath)$, adică cu expresia

$$\sigma = \frac{\pi N_c}{2k^2} \sum_{hkl} 4\pi F^2_{hkl}\, d_{hkl} + \sum \imath, \qquad (222.III)$$

a doua sumă extinzîndu-se pe toți atomii celulei elementare. Simpla însumare $\imath$ pentru atomii separați este admisibilă, fiindcă împrăștierea necoerentă nu dă interferență. La lungimi de undă mai mari, care depășesc valoarea critică a lungimii de undă pentru împrăștierea coerentă, secțiunea totală a împrăștierii se reduce numai la termenul $\Sigma\imath$, iar la lungimi de undă mici, cînd împrăștierea coerentă și necoerentă sînt izotrope, secțiunea totală este $\Sigma(\mathcal{S} + \imath) = \Sigma\sigma$.

3.1.4. Difracția pe cristale

Problema care se pune în acest caz este determinarea dependenței intensității fasciculului de neutroni reflectat, de amplitudinea împrăștierii coerente b a nucleelor atomice și de dispunerea acestor nuclee în rețeaua cristalină.

Anterior, factorul de structură F^2_{hkl} al celulei elementare a rețelei cristaline a fost determinat din expresia

$$F^2_{hkl} = \left| \sum_r b_r \exp\left\{2\pi i\left(\frac{hx}{a_1} + \frac{ky}{a_2} + \frac{lz}{a_3}\right)\right\}\right|^2 e^{-2W}, \qquad (223.III)$$

unde F_{hkl} este amplitudinea fasciculului împrăștiat pentru reflexia hkl la o amplitudine unitară a fasciculului incident. Factorul exponențial e^{-2W} ține cont de influența oscilațiilor termice. Aplicînd legile reflexiei și luîndu-se unghiul de reflexie egal cu unghiul Bragg pentru reflexia (hkl) (fig. 74.III), rezultă că amplitudinea fasciculului reflectat în punctul B este egală cu jumătatea amplitudinii condiționate de împrăștierea pe substanță în interiorul primei zone Fresnel corespunzătoare punctului A și B:

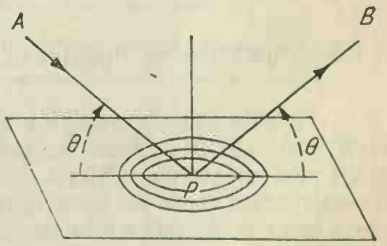


Fig. 74.III

$$q_{hkl} = N_c d \frac{\lambda}{\sin\theta} F_{hkl} = 2N_c d^2 F_{hkl}, \qquad (224.III)$$

unde N_c este numărul celulelor elementare pe unitatea de volum și d distanța interplanară. Se observă că q_{hkl} nu depinde de lungimea de undă și are ordinul de mărime 10^{-5}. Amplitudinea undelor reflectate nu depășește 10^{-4} din amplitudinea undelor incidente la o reflexie pe un singur plan. În acest fel, dacă fasciculul inițial cade pe un cristal cu o grosime care să cuprindă 500 de astfel de plane (de exemplu 1 000 Å), atunci amplitudinea fasciculului reflectat va fi de 5%, astfel încît cristalul poate fi socotit supus unei iradieri omogene dacă nu există o absorbție vădită a neutronilor în urma contopirii cu nucleele. Se poate spune în acest caz că „extincția primară" este neglijabilă. Reflexia totală în metoda cristalului rotitor (analogă cu metoda din razele X) este $Q\ \delta V$, unde δV este volumul cristalului, iar Q este dat de expresia

$$Q = \frac{\lambda^3 N_c^2}{\sin 2\theta} F^2. \qquad (225.III)$$

Reflexia totală descrisă astfel este valabilă numai într-un interval îngust unghiular (sub 1").

În concluzie, trebuie precizat că pentru radiația X, absorbția reală, adică slăbirea fasciculului inițial condiționată nu de împrăștiere, ci de alte cauze, este destul de mare și constituie un factor determinant. Pentru neutroni, această absorbție este neglijabilă și slăbirea fasciculului la trecerea prin cristal se explică aproape exclusiv pe baza împrăștierii.

Datele obținute prin măsurarea amplitudinii de împrăștiere permit ca de pe neutronogramă să se tragă concluzii asupra poziției atomilor în celula elementară. Semnul și mărimea amplitudinii de împrăștiere sînt determinate cu trei metode principale: măsurarea indicelui de refracție, măsurarea secțiunii eficace în experiențele prin transmisie și măsurarea intensității maximelor coerente Bragg a neutronogramelor. De obicei semnul amplitudinii de împrăștiere se determină printr-o metodă, iar valoarea ei prin altă metodă.

3.1.5. Împrăștierea magnetică

În cele expuse anterior s-a putut vedea că împrăștierea neutronilor pe atomi este în general un proces nuclear. În cazul atomilor cu moment magnetic (electronic) diferit de zero, există însă o împrăștiere suplimentară a neutronilor, care pe neutronogramă se evidențiază fie prin suprapunerea peste maximele reflexiilor nucleare, fie prin maxime distincte, corespunzătoare reflexiilor magnetice, așa cum se poate vedea din figura 75.III. Neutronograma este obținută pentru cazul oxidului de mangan la temperatura de 80 și 293°C, corespunzător domeniului antiferomagnetic și celui paramagnetic. În domeniul paramagnetic sînt evidențiate numai reflexiile provenite prin împrăștierea nucleară a neutronilor, pe cînd în dome-

niul antiferomagnetic, alături de reflexiile nucleare, sînt evidențiate reflexiile împrăștierii magnetice, notate respectiv cu N și M.

În studiul împrăștierii magnetice intră studiul împrăștierii paramagnetice, feromagnetice și antiferomagnetice. Microscopic, proprietățile

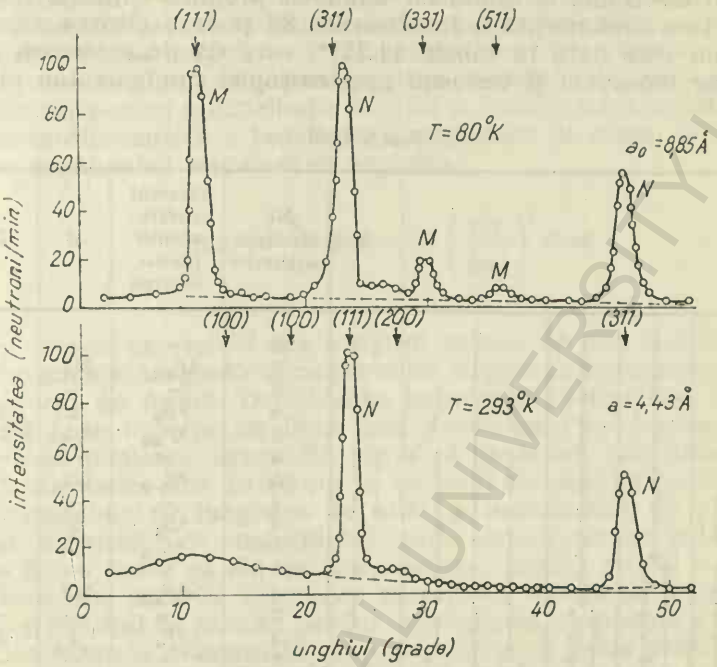


Fig. 75.III

Tabela 10.III

Element	Număr atomic	K	L		M			N
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
K	19	2	2	6	2	6	—	1
Ca	20	2	2	6	2	6	—	2
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2
V	23	2	2	6	2	6	3	2
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2
Co	27	2	2	6	2	6	7	2
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

specifice sînt date de configuraţia învelişului electronic, apariţia stării respective datorîndu-se spinilor electronici necompensaţi. Elementele primei grupe de tranziţie, care include Fe, Co şi Ni, au învelişul $3d$ necompletat, cum se vede în tabela 10.III, în care s-a reprezentat structura învelişului electronic la atomi cu numerele atomice cuprinse între 19 şi 30. Structura amănunţită a învelişurilor $3d$ şi $4s$ a cîtorva atomi liberi şi a ionilor este dată în tabela 11.III*, care dă de asemenea numărul electronilor neperechi şi termenii spectroscopici fundamentali ai ionilor.

Tabela 11.III

Elementul	$3d$	$4s$	Nr. electroni neperechi	Termeni spectroscopici fundamentali	S	L	J
V	↓ ↓ ↓	↓ ↑	3	—	—	—	—
V^{2+}	↓ ↓ ↓		3	$^4F_{3/2}$	3/2	3	3/2
Cr	↓ ↓ ↓ ↓ ↓	↓	6	—	—	—	—
Cr^{2+}	↓ ↓ ↓ ↓ ↓		4	$^5D_0$	2	2	0
Cr^{3+}	↓ ↓ ↓		3	$^4F_{3/2}$	3/2	3	3/2
Mn	↓ ↓ ↓ ↓ ↓	↓ ↑	5	—	—	—	—
Mn^{2+}	↓ ↓ ↓ ↓ ↓		5	$^6S_{5/2}$	5/2	0	5/2
Fe	↓ ↑ ↓ ↓ ↓	↓ ↑	4	—	—	—	—
Fe^{2+}	↓ ↑ ↓ ↓ ↓		4	$^5D_4$	2	2	4
Fe^{3+}	↓ ↓ ↓ ↓ ↓		5	$^6S_{5/2}$	5/2	0	5/2
Co	↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↓ ↑	3	—	—	—	—
Co^{2+}	↓ ↑ ↓ ↑ ↓		3	$^4F_{9/2}$	3/2	3	9/2
Ni	↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑	↓ ↑	2	—	—	—	—
Ni^{2+}	↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑		2	$^3F_4$	1	3	4
Cu	↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑	↓	1	—	—	—	—
Cu^{2+}	↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑		1	$^2D_{5/2}$	1/2	2	5/2
Zn	↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑	↓ ↑	0	—	—	—	—
Zn^{2+}	↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑		0	—	—	—	—

Electronii neîmperecheaţi condiţionează existenţa momentului rezultant al atomului. Interacţiunea acestui moment cu momentul magnetic al neutronului, care are numărul cuantic de spin egal cu 1/2 şi momentul magnetic egal cu —1,9 magnetoni nucleari, este cauza împrăştierii suplimentare a neutronilor în afara împrăştierii pe nucleele respective.

Analog are loc o împrăştiere magnetică pe atomii şi ionii grupei elementelor pămînturilor rare, al căror moment magnetic este condiţionat de învelişul $4f$ necompletat. Împrăştierea magnetică a fost studiată prima dată de Bloch.

3.1.5.1. *Împrăştierea paramagnetică.* În substanţele paramagnetice, momentele magnetice nu sînt legate unele cu altele, sau, cel puţin, într-o

* Amănunte cu privire la configuraţiile atomilor şi notaţiile nivelelor sînt date în partea a patra.

primă aproximație se pot considera independente și orientate haotic, datorită agitației termice. Sub influența cîmpului magnetic exterior, momentele magnetice tind să se orienteze în direcția lui, mai mult sau mai puțin în funcție de temperatura substanței, susceptibilitatea fiind în acord cu legea lui Curie, $\chi = C/T$, sau Curie-Weiss, $\chi = C/(T - \theta_p)$, constanta θ_p ținînd seama de interacțiunea dintre momentele magnetice.

Interpretarea împrăștierii paramagnetice este destul de simplă cînd se poate neglija interacțiunea dintre momente. Halpern și Johnson au arătat că, pentru o distribuție haotică a ionilor paramagnetici, secțiunea eficace diferențială a împrăștierii magnetice pe atom, adică pe unitatea de unghi solid, este dată de expresia

$$\mathrm{d}\sigma_p = \frac{2}{3} S(S+1) \left(\frac{e^2\gamma}{mc^2}\right)^2 f^2. \qquad (226.\mathrm{III})$$

În această expresie S este numărul cuantic de spin al atomului difuzant, γ momentul magnetic al neutronului, exprimat în magnetoni nucleari, și f factorul de formă. Dependența împrăștierii magnetice de factorul de formă f, în opoziție cu lipsa unei dependențe asemănătoare pentru împrăștierea nucleară, apare din cauza că electronii care determină momentele magnetice sînt distribuiți în volumul ale cărui dimensiuni liniare sînt comparabile cu lungimea de undă a neutronului. În felul acesta, factorul de formă este analogul factorului atomic pentru cazul difracției razelor X, cu toate că ele nu sînt identice, fiindcă numai cîteva orbite electronice din păturile exterioare determină momentul magnetic, prin urmare și factorul de formă f pentru împrăștierea magnetică a neutronilor.

Din formula diferențială se poate obține expresia pentru secțiunea totală a împrăștierii magnetice. Ea are forma

$$\sigma_p = \frac{8\pi}{3} S(S+1) \left(\frac{e^2\gamma}{mc^2}\right)^2 \langle f^2 \rangle, \qquad (227.\mathrm{III})$$

unde $\langle f^2 \rangle$ este factorul de formă integral pentru intensitatea egală cu valoarea medie a lui f^2 după toate direcțiile din spațiu. Calculele cantitative arată că, după cele două formule, secțiunea împrăștierii magnetice poate în unele cazuri să depășească secțiunea împrăștierii nucleare, de exemplu în cazul ionilor Mn^{2+}, care se întîlnește în săruri paramagnetice de tipul MnF_2 cu numărul cuantic de spin $S = 5/2$, $\mathrm{d}\sigma_p = 1{,}69$ barn pe unitatea de unghi solid în direcția incidenței neutronilor pentru care $f = 1$. Pe de altă parte, b^2, care dă secțiunea diferențială pentru împrăștierea nucleară, este numai 0,14 barn. Deci împrăștierea magnetică, chiar în direcția incidenței neutronilor, este mult mai mare decît cea nucleară. Acest fapt nu este însă întotdeauna adevărat, ca, de exemplu, în cazul ionului Ni^{2+} cu $S = 1$, unde $\mathrm{d}\sigma_p = 0{,}39$ barn, iar $b^2 = 1{,}06$ barn.

Dacă momentele magnetice sînt orientate absolut haotic, cum este cazul substanţelor paramagnetice, împrăştierea magnetică va fi total necoerentă şi se va răsfrînge asupra fondului împrăştierii de către policristale. Calculînd valoarea fondului de împrăştiere determinată de alţi

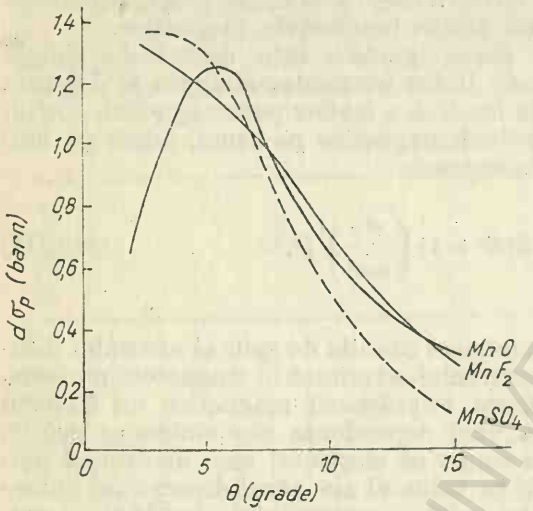


Fig. 76.III

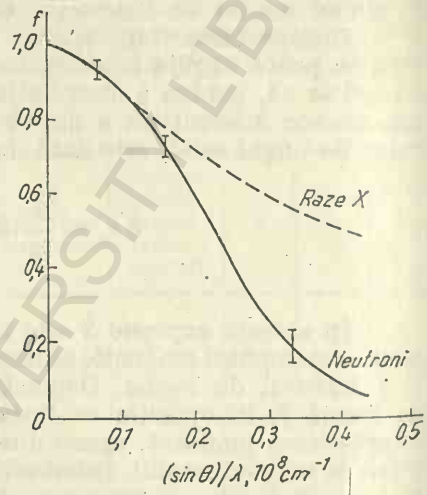


Fig. 77.III

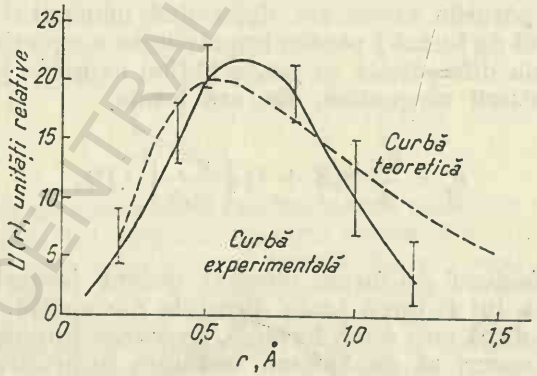


Fig. 78.III

factori, ca necoerenţa de spin, de împrăştierea termică difuză şi de împrăştierea multiplă, Shull, Strauser şi Wollan au explicat restul nivelului de fond prin împrăştierea paramagnetică. Studiul a fost efectuat pe probe foarte pure şi lipsite de apă, ca MnO, $MnSO_4$, MnF_2. În figura 76.III sînt date rezultatele experimentale ale dependenţei secţiunii diferenţiale

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de unghiul Bragg θ la temperatura camerei pentru ionul Mn^{2+}. Curba pentru MnF_2 este în acord cu variația factorului de formă. Curba cu un maxim pentru MnO duce la ipoteza că la temperatura camerei momentele magnetice nu sînt distribuite complet haotic. Poziția unghiulară a maximului corespunde structurii magnetice a MnO la temperaturi joase (structura antiferomagnetică). Curba pentru MnF_2 redă corect comportarea factorului de formă magnetic, cu atît mai mult cu cît curba nu suferă modificări nici prin ridicarea temperaturii peste 673 K și, în plus, prin extrapolarea curbei pentru $\theta = 0$, $d\sigma_p$ coincide cu valoarea teoretică de 1,69 barn cu o precizie de 10%. Din diagrama de mai sus se poate evidenția dependența factorului de formă f de $(\sin\theta)/\lambda$ (fig. 77.III), dependență care poate defini distribuția radială a electronilor în pătura $3d$ a Mn^{2+}. În figură se dă aceeași dependență și pentru razele X. Dacă numărul electronilor într-un strat sferic de rază r și grosime dr se notează prin $U(r)dr$, se poate arăta că

$$U(r) = \frac{2r}{\pi}\int_0^\infty x f_x \sin(rx)\,dx, \qquad (228.III)$$

unde $x = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$, iar f_x, valoarea factorului de formă corespunzătoare valorii particulare x. În reprezentarea grafică, curba $U(r)$ în funcție de r apare cu un maxim pronunțat în vecinătatea valorii $r = 0{,}6$ Å (fig. 78.III).

Faptul că susceptibilitatea magnetică a sărurilor se supune mai degrabă legii lui Curie-Weiss decît legii lui Curie trebuie considerat ca o manifestare a interacțiunii dintre ionii vecini. Prin studiul susceptibilității magnetice a ionilor cu un moment magnetic orbital alături de cel de spin, găsim încă un argument în favoarea interacțiunii.

În mod analog cu studiul împrăștierii magnetice a neutronilor, interpretarea susceptibilității magnetice se simplifică dacă nu trebuie luat în considerare momentul orbital. Dacă atomul sau ionul posedă atît moment orbital, cît și de spin, atunci aceste momente se combină în acord cu relația de cuplaj Russel-Saunders: vectorii $\vec{l}$ ai cîtorva electroni formează vectorul rezultant $\vec{L} = \Sigma\vec{l}$, iar vectorii $\vec{s}$ se adună separat și dau vectorul rezultant $\vec{S} = \Sigma\vec{s}$. Vectorii $\vec{L}$ și $\vec{S}$ formează vectorul rezultant al momentului total al atomului $\vec{J}$, care conduce la momentul magnetic rezultant $\vec{\mu}_J$ cu valoarea

$$\mu_J = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}, \qquad (229.III)$$

unde J se numește număr cuantic total, iar g este factorul Landé:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \qquad (230.III)$$

Pentru sărurile pămînturilor rare se observă un acord bun între valorile experimentale şi valorile calculate din ultimele două relaţii (tabela 12.III):

Tabela 12.III

Ion	Structura electronică a învelişului 4*f*	*S*	*L*	*J*	Moment magnetic (magnetoni Bohr)	
					teoretic	experimental
Ce^{3+}	f^1	1/2	3	5/2	2,54	2,50
Pr^{3+}	f^2	1	5	4	3,58	3,55
Nd^{3+}	f^3	3/2	6	9/2	3,62	3,59
Gd^{3+}	f^7	7/2	0	7/2	7,94	8,03
Tb^{3+}	f^8	3	3	6	9,7	9,3
Dy^{3+}	f^9	5/2	5	15/2	10,6	10,55
Er^{3+}	f^{11}	3/2	6	15/2	—	—

Pentru ionii din grupa fierului, valorile experimentale corespund cu cele teoretice dacă se admite numai contribuţia de spin, momentul orbital considerîndu-se îngheţat de cîmpul cristalin al ionilor vecini şi deci acesta nu se poate orienta după direcţia cîmpului exterior.

3.1.5.2. *Împrăştierea neutronilor pe corpuri antiferomagnetice şi feromagnetice.* În corpurile antiferomagnetice şi feromagnetice, momentele magnetice ale ionilor sînt orientate într-un anumit mod, ordonat. Cîmpul electrostatic puternic care asigură această orientare se explică prin interacţiunile de schimb dintre spinii atomilor vecini, rolul preponderent jucîndu-l mărimea J_{ij}, denumită integrala de schimb dintre doi ioni vecini i şi j.

Examinînd împrăştierea pe atomi cu moment magnetic paralel sau antiparalel, apar imediat două deosebiri esenţiale faţă de cazul paramagneticelor. În primul rînd, expresia pentru secţiunea eficace diferenţială se înlocuieşte cu expresia

$$d\sigma_m = q^2 S^2 \left(\frac{e^2\gamma}{mc^2}\right)^2 f^2(x), \qquad (231.III)$$

în care $\vec{q}$ este vectorul interacţiunii magnetice, dat de relaţia

$$\vec{q} = \vec{\varepsilon}\,(\vec{\varepsilon}\,\vec{m}) - \vec{m}, \qquad (232.III)$$

unde $\vec{m}$ este un vector unitar în direcţia momentului magnetic al atomului, iar $\vec{\varepsilon}$ un vector unitar normal la planele de „reflexie" numit *vector de împrăştiere* (fig. 79.III). Apariţia factorului q^2 şi înlocuirea produsului $S(S+1)$ cu S^2 sînt cauzate de orientarea fixă a spinilor în feroşi antiferomagnetice.

În al doilea rînd, prezența orientării fixe pentru momentele magnetice ale ionilor înseamnă că împrăștierea neutronilor pe diferiți atomi este coerentă. Se poate considera că atomii au *o amplitudine a împrăștierii magnetice* p și este analogul amplitudinii împrăștierii nucleare b:

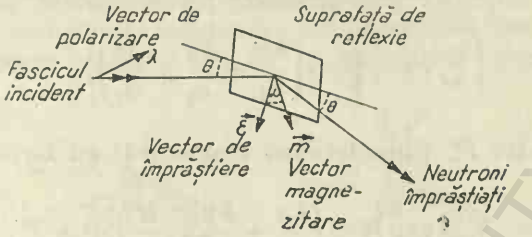


Fig. 79.III

$$p = \left(\frac{e^2\gamma}{mc^2}\right) Sf(x), \quad x = 4\pi (\sin \theta)/\lambda, \tag{233.III}$$

unde $f(x)$ este factorul de formă. Împrăștierea magnetică dă o figură de difracție coerentă, determinată de structura tridimensională a domeniului, care este analogul magnetic al cristalului pentru împrăștierea nucleară. Trebuie remarcat că, spre deosebire de b, p poate fi calculat din date spectroscopice și din date magnetice. Valoarea lui p este diferită pentru atomi cu valențe diferite.

Dacă dimensiunile celulei elementare magnetice sînt aceleași cu ale celulei chimice obișnuite a cristalului, atunci maximele de difracție ale împrăștierii magnetice coerente au loc la aceleași unghiuri ca și maximele Bragg pentru împrăștierea nucleară. Pentru unele substanțe, celula magnetică elementară este mai mare decît cea chimică și atunci maximele împrăștierii magnetice corespunzătoare suprastructurii apar în alte poziții decît cele nucleare.

În cazul cînd pozițiile maximelor difracției magnetice și nucleare coincid, trebuie cercetat dacă nu există coerență între amplitudinile b și p. Pentru cazul general al împrăștierii totale a atomului sau ionului pentru un fascicul nepolarizat, nu există coerență, astfel că se adună intensitățile împrăștierii nucleare și magnetice. Secțiunea diferențială pe atom, care ține cont atît de împrăștierea nucleară, cît și de cea magnetică, are expresia

$$d\sigma = b^2 + 2bp(\vec{q}\vec{\lambda}) + p^2q^2, \tag{234.III}$$

unde $\vec{\lambda}$ este vectorul unitar în direcția polarizării neutronului incident [67].

Dacă fasciculul de neutroni este nepolarizat, atunci valoarea medie $(\vec{q}\vec{\lambda})$ este nulă și, prin urmare,

$$d\sigma = b^2 + p^2q^2, \tag{235.III}$$

care exprimă faptul că pentru un fascicul nepolarizat se adună intensitățile împrăștierii magnetice și nucleare. Pentru a defini intensitatea totală pentru orice reflexie, se examinează valoarea efectivă a factorului de structură (din intensitate) F^2_{hkl} astfel:

— se găsește F^2_n (împrăștierea nucleară) cu formula

$$F_n^2 = \left| \sum b \exp\left\{2\pi i\left(\frac{hx}{a_1} + \frac{ky}{a_2} + \frac{lz}{a_3}\right)\right\}\right|^2 e^{-2W}; \qquad (236.III)$$

— se găsește F^2_m (împrăștierea magnetică) cu formula

$$F_m^2 = \left| \sum p \exp\left\{2\pi i\left(\frac{hx}{a_1} + \frac{ky}{a_2} + \frac{lz}{a_3}\right)\right\}\right|^2 e^{-2W}, \qquad (237.III)$$

unde p se calculează cu expresia (233.III), iar f se ia pentru unghiul Bragg θ corespunzător. Pentru cazul antiferomagneticelor, p va fi corespunzător pozitiv sau negativ pentru ioni cu spinul paralel sau antiparalel. Pentru atomii nemagnetici, p se anulează;

— se găsește valoarea rezultantă F^2

$$F^2 = F_n^2 + q^2 F_m^2, \qquad (238.III)$$

$$q^2 = 1 - (\vec{\varepsilon}\,\vec{m})^2, \quad q^2 = \sin^2\alpha, \qquad (239.III)$$

unde α este unghiul dintre vectorul împrăștiere și vectorul magnetizare (vezi fig. 79.III). Pentru a determina q^2 trebuie cunoscută dispoziția relativă a momentelor magnetice orientate și a vectorului împrăștiere. Dacă momentele magnetice sînt paralele cu planul de reflexie considerat, atunci $\alpha = 90°$, $q^2 = 1$, și, invers, dacă momentele sînt perpendiculare pe plan, atunci $\alpha = 0°$ și $q^2 = 0$. Dacă momentul magnetic este orientat întîmplător față de axele cristalografice, deși momentele din interiorul domeniului sînt paralele, atunci $q^2 = 2/3$.

La calculul intensității trebuie avut în vedere și faptul că dimensiunile celulei elementare magnetice nu coincid întotdeauna cu cele ale celulei chimice. Astfel, pentru același unghi θ, reflexiile nucleare și magnetice vor avea indici diferiți. De asemenea, la amplitudinea totală trebuie văzut dacă numărul atomilor în celulele elementare magnetice și chimice este același. Se mai poate întîmpla ca simetria celulei elementare magnetice să fie mai joasă decît cea chimică și influența împrăștierii magnetice nu este aceeași pentru diverse reflexii de formă $\{hkl\}$. Trebuie stabilită și dependența factorului de formă de $(\sin\theta)/\lambda$.

În probe feromagnetice, odată cu creșterea cîmpului, magnetizarea se apropie de saturație. Cînd cîmpul magnetic este paralel cu vectorul împrăștiere ($\vec{H} \| \vec{\varepsilon}$), atunci la saturație $q^2 = 0$ și deci amplitudinea rezul-

tantă $F^2 = F_n^2$. Dimpotrivă, dacă $(\vec{H} \perp \vec{\varepsilon})$, atunci $q^2 = 1$ la saturație și $F^2 = F_n^2 + F_m^2$. În figura 80.III se dă schema studiului dependenței împrăștierii magnetice de direcția cîmpului de magnetizare. Aceste cazuri-limită trebuie comparate cu valoarea $F_n^2 + (2/3)F_m^2$, egală cu intensitatea împrăștierii de la feromagneticii nemagnetizați de tipul magnetitei sau fierului, în care momentele magnetice ale domeniilor pot fi orientate în lungul axelor rețelei cubice, sau de la intensitățile de împrăștiere ale

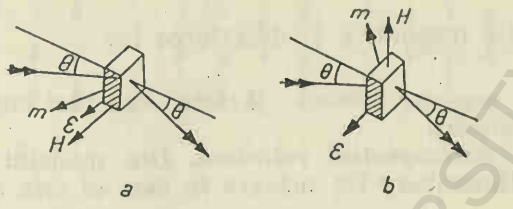
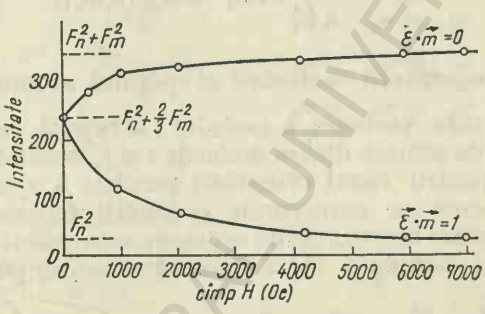


Fig. 80.III



Fig, 81.III

feromagneticilor, cu o distribuție haotică a momentelor magnetice ale domeniilor.

Dependența intensității împrăștierii neutronilor pe feromagnetice de direcția cîmpului de magnetizare se poate observa în figura 81.III, graficul fiind ridicat pentru reflexia (111) la magnetită.

3.2. *Neutronografia magnetică*

Succesul difracției de neutroni a constat în faptul că a pus în evidență, ca nici o altă metodă de pînă acum, că există o mult mai mare diversitate de structuri magnetice decît se presupunea înainte. Pe calea difracției de neutroni s-au putut observa nemijlocit magnonii, s-a putut studia experimental dinamica stărilor magnetice de spin a cristalelor,

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar rezultatele acestor cercetări au dat un impuls extraordinar dezvoltării teoriei.

Eficiența mare a metodei neutronografice rezidă în natura ondulatorie și în momentul magnetic al neutronului ca particulă „elementară".

Lipsa de sarcină a neutronului permite studiul ordonării componentei electronice magnetic active a atomilor și trecerea spre cercetarea mai profundă a ordonării nucleelor.

3.2.1. Structurile magnetice și descrierea lor

3.2.1.1. *Structuri magnetice coliniare.* Aceste structuri cuprind mai multe categorii de ordonări.

Ordonarea feromagnetică coliniară. Din modelul interacțiunii de schimb al lui Heisenberg (în măsura în care el este adecvat),

$$\mathcal{H} = -\sum_{i \neq j} J(\vec{R}_i - \vec{R}_j)(\mathrm{S}_i\,\mathrm{S}_j), \qquad (240.\mathrm{III})$$

unde S_i și S_j sînt operatorii vectoriali ai spinului atomului aflat în nodul i, respectiv j, $\vec{R}_i$ raza vectoare a nodului i al rețelei, iar $J(\vec{R}_i - \vec{R}_j)$ așa-numita integrală de schimb dintre nodurile i și j, rezultă că minimul energiei corespunde pentru cazul orientării paralele a spinilor, numai dacă $J(R_i - R_j) > 0$, ceea ce corespunde ordonării feromagnetice coliniare. Modelul corespunzător acestui tip de ordonare este arătat în figura 82.III.*a*.

Energia unei asemenea stări feromagnetice, după cum rezultă din (240.III), este

$$E_f = -NzJ_{ij}S^2, \qquad (241.\mathrm{III})$$

unde N este numărul atomilor magnetici din cristal, z numărul de coordinare, S valoarea spinului atomic, iar J_{ij} valoarea integralei de schimb [68].

Ordonarea antiferomagnetică coliniară. Dacă însă $J_{ij} < 0$, atunci minimul energiei (240.III) corespunde aranjării antiparalele a spinilor atomilor vecini. Dacă are loc această aranjare, iar momentul magnetic total este zero, structura magnetică apărută se numește antiferomagnetică. Modelul corespunzător este dat în figura 82.III.*b*.

Modelul structurii antiferomagnetice poate fi conceput ca fiind format din două subrețele feromagnetice intrepătrunse sau suprapuse, cu orientarea spinilor în sens contrar. Noțiunile de antiferomagnetism și de subrețele magnetice au fost introduse pentru prima dată de către Néel [69] — [71]. Mult timp acestea au fost singurele structuri magnetice cunoscute. Ulterior, prin studiul feritelor, Néel a introdus teoretic un alt tip de structură, structura ferimagnetică [71].

Ordonarea ferimagnetică. În magnetită, $Fe_3O_4 = Fe_2O_3 \cdot FeO$, unde intră atît ioni de fier trivalenți, cît și ioni de fier bivalenți, evident, momentele magnetice vor fi neechivalente. În cristal, ionii de fier vor ocupa noduri de două tipuri, în funcție de vecinătatea ionilor de oxigen: noduri tetraedrice (tipul *A*) și noduri octaedrice (tipul *B*). Néel a presupus

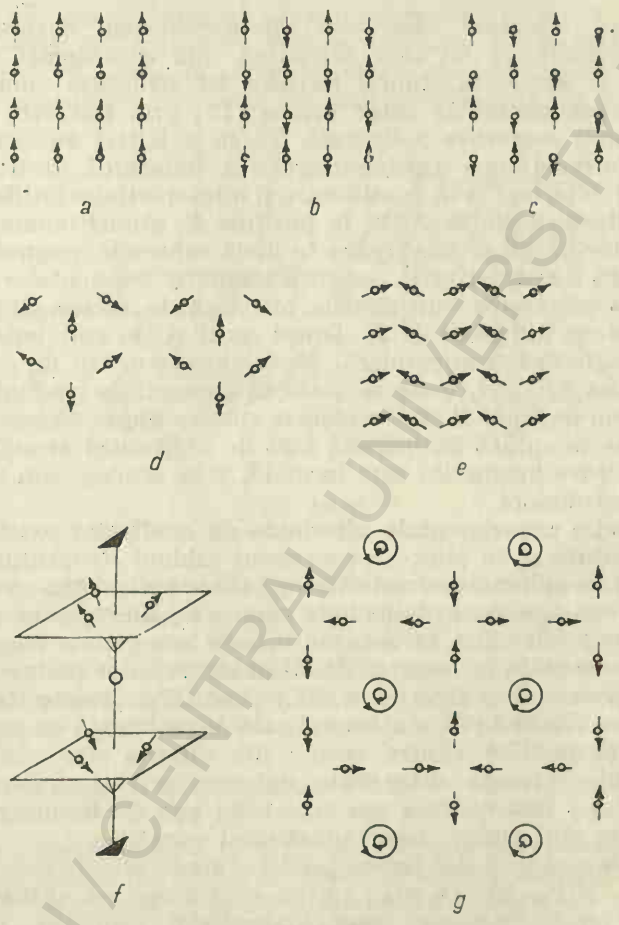


Fig. 82.III

că momentele magnetice ale tuturor atomilor în nodurile de tipul *B* sînt orientate paralel și formează o subrețea magnetică, iar cele din nodurile *A* la fel formează o altă subrețea magnetică. Momentele magnetice din subrețelele *A* și *B* sînt orientate antiparalel și, cum momentul magnetic rezultant nu este egal cu zero, cristalul în ansamblu

este feromagnetic. Acest tip de structură magnetică, reprezentat în figura 82.III.*c*, a fost numit structură ferimagnetică.

Toate cele trei tipuri de structuri magnetice se caracterizează prin orientarea paralelă sau antiparalelă a momentelor magnetice în lungul unei singure direcţii din cristal şi din această cauză ele se mai numesc şi structuri magnetice coliniare.

3.2.1.2. *Structuri magnetice necoliniare.* Reprezentarea despre structurile magnetice necoliniare a fost introdusă din consideraţii teoretice de către Yafet şi Kittel la studiul feritelor cu structura spinelică [72] şi confirmat experimental de către Prince [73] prin difracţie de neutroni.

Structurile magnetice poligonale. Yafet şi Kittel au arătat că, dacă alături de interacţiunea antiferomagnetică puternică dintre atomii din poziţiile *A* şi *B* se mai ia în considerare şi o interacţiune antiferomagnetică destul de puternică dintre atomi în poziţiile *B*, atunci momentele magnetice ale acestor atomi se vor separa în două subreţele magnetice cu orientarea coliniară a magnetizării, datorită tendinţei momentelor din nodurile *B* de a avea orientarea antiparalelă atît faţă de vecinii din poziţiile *A*, cît şi faţă de cei din poziţiile *B*. Drept rezultat, se stabileşte aşa-numita structură magnetică triunghiulară. Modelul acestui tip de structură este redat în figura 82.III.*d*, unde se vede că momentele magnetice ale celor două subreţele de tipul B sînt orientate sub un unghi oarecare, iar rezultanta lor este orientată antiparalel faţă de momentul atomilor din poziţiile *A*. Structura magnetică este formată, prin urmare, din trei subreţele magnetice necoliniare.

Cercetările experimentale ulterioare au confirmat existenţa reală a structurilor citate şi, în plus, au completat tabloul structurilor magnetice cu noi tipuri necoliniare: *structurile coplanare poligonale*, *structurile poligonale necoplanare*, în care momentele magnetice sînt orientate de-a lungul mai multor axe cristaline, structurile în care momentele magnetice necoplanare sînt orientate în evantai. Modelul structurilor poligonale necoplanare este reprezentat în figurile 82.III.*f* şi 82.III.*g*. Aceste tipuri de structuri magnetice din ce în ce mai complicate se realizează ca urmare a interacţiunilor competitive dintre vecinii din diferite sfere de coordinaţie ale cristalului. Întreaga diversitate de structuri necoliniare a devenit inteligibilă după descoperirea aşa-numitului gen de feromagnetism slab, sau, cum i se mai spune, feromagnetismul parazitic.

Tipul de structură slab feromagnetică. Într-o serie de compuşi chimici, ca α—Fe_2O_3, NiF_2, $MnCO_3$ etc., iniţial consideraţi ca antiferomagnetici, a fost descoperită existenţa unei magnetizări spontane, caracterizată de un moment magnetic de ordinul a 10^{-2}—10^{-5} μ_B pe atom, de natură deosebită (nu de schimb).

Pentru explicarea fenomenului de feromagnetism slab, Borovik-Romanov [74] a propus modelul feromagneticului cu două subreţele nu strict paralele, ci rotite cu un unghi mic una faţă de alta, datorită cărui fapt apare un moment magnetic rezultant ortogonal faţă de momentul magnetic al subreţelelor (fig. 82.III.*e*).

Teoretic a fost arătat de către Dzialoșinski [75], [76] că o asemenea orientare a momentului magnetic este determinată de interacțiunile anizotrope ale atomilor în cristalul de simetrie determinată și reprezintă o proprietate naturală a lui.

Structurile magnetice considerate, la fel ca structurile cristaline se pot descrie cu ajutorul *celulei magnetice elementare*, prin a cărei repetare periodică se generează întregul cristal magnetic. Datorită echivalenței sau neechivalenței din punct de vedere magnetic a atomilor, celula elementară magnetică poate să conserve celula elementară chimică sau să-i depășească dimensiunile, raportul lor fiind întotdeauna un număr întreg.

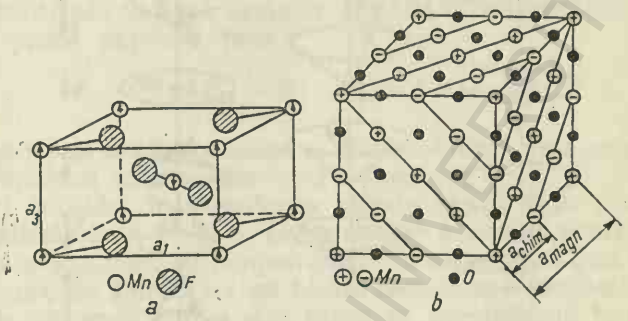


Fig. 83.III

Așa este, de exemplu, cazul MnF_2, care conservă celula chimică (figura 83.III.*a*), iar în cazul MnO celula magnetică depășește volumul celulei chimice de opt ori (figura 83.III.*b*). Dacă se cuprind toți atomii care au aceeași orientare a momentului în plane ce se repetă periodic, se obțin subrețelele magnetice, care joacă un mare rol în studiul teoretic al proprietăților magnetice ale cristalelor cu structură magnetică.

3.2.1.3. *Structuri magnetice spirale.* Aceste structuri sînt clasificate în patru grupe.

Structura spirală simplă (*S.S.*). S-au descoperit și structuri magnetice care nu se pot descrie cu ajutorul celulei magnetice elementare, dar care au o anumită legitate de aranjare a momentelor magnetice prin trecerea de la un atom la altul. Acestea sînt așa-numitele *structuri spirale*, sau *elicoidale*, care au fost descoperite relativ recent, experimental, prin difracția de neutroni. Dispunerea spirală a momentelor magnetice este de așa manieră, încît, prin trecerea în lungul axei spiralei de la un plan atomic la altul, momentele sînt rotite cu un unghi determinat α după regula șurubului, iar în cadrul fiecărui plan atomic (plan de bază) momentele sînt dirijate toate paralel, așa cum este arătat în figura 84.III.*a*, unde este reprezentată structura spirală simplă. Ecuația analitică a structurii se

poate scrie, dacă se consideră axa z paralelă cu axa spiralei, sub forma

$$S_{jx} = S\cos\alpha_j\,;\quad S_{jy} = S\sin\alpha_j\,;\quad S_{jz} = 0, \tag{242.III}$$

α_j fiind unghiul format de spinul j cu spinul aflat în originea reperului.

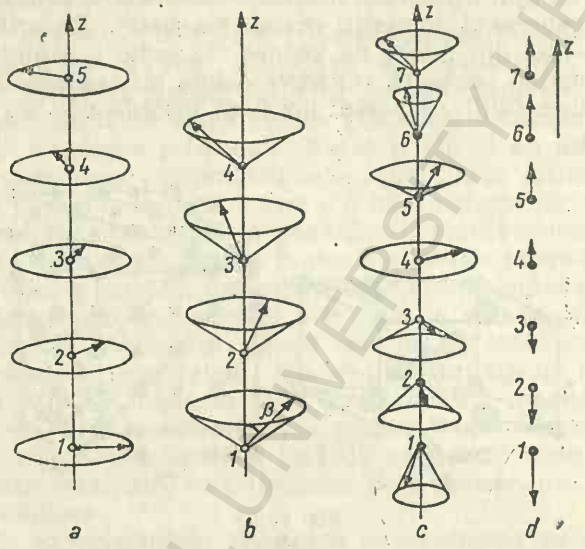


Fig. 84.III

Se obișnuiește să se introducă vectorul spiralei $\vec{k}_0$, dirijat în lungul axei spiralei și cu lungimea astfel ca să satisfacă relația $\alpha_j = (\vec{k}_0\vec{R}_j)$. Perioada spiralei este dată de $\lambda = 2\pi/k_0$. Cu această notație, relația (242.III) se poate transcrie vectorial sub forma

$$\vec{S}_j = \frac{1}{2}S\left(e^{-i(\vec{k}_0\vec{R}_j)}\vec{m}^{+} + e^{i(\vec{k}_0\vec{R}_j)}\vec{m}^{-}\right), \tag{243.III}$$

$\vec{m}^{\pm} = \vec{m}_x \pm i\vec{m}_y$, $\vec{m}_x$ și $\vec{m}_y$ fiind versorii axelor x și y.

Acest tip de structură a fost propus inițial de către Yoshimori [77] pentru interpretarea datelor neutronografice ale lui Erickson pentru MnO_2. În prezent, o astfel de structură este cunoscută pentru mulți compuși chimici și cele mai diferite tipuri de structuri spirale sînt prezente în pămînturile rare.

Structura conică sau *spirala feromagnetică* (*F.S.*). Această structură se generează ușor din (S.S.) dacă proiecția spinilor pe axa elicoidei (sau spiralei) este diferită de zero, adică dacă spinii sînt orientați în spațiu față de axa spiralei și nu în plan perpendicular pe ea, ca în spirala simplă

(fig. 84.III.*b*). Transcrierea analitică a structurii spirale feromagnetice este de forma

$$S_{jx} = S \cos \alpha_j \sin \beta\,; \quad S_{jy} = S \sin \alpha_j \sin \beta\,; \quad S_{jz} = S \cos \beta, \quad (244.III)$$

unde β este unghiul dintre axul spiralei și direcția spinului.

Structura spirală complicată (C.S.) se obține din (244.III) pentru unghiul β variabil, adică proiecția spinului pe axa elicoidei este variabilă (fig. 84.III.*c*).

Structura de undă de spin longitudinală statică (L.S.W.) se obține din (C.S.) în cazul cînd componentele de spin perpendiculare pe axa helicoidei sînt neordonate sau lipsesc cu desăvîrșire, în timp ce componentele de spin longitudinale variază armonic (fig. 84.III.*d*). Analitic, structura (L.S.W.) se poate exprima prin

$$S_{jx} = 0\,; \quad S_{jy} = 0\,; \quad S_{jz} = \cos (\vec{k}_0 \vec{R}_j). \quad (245.III)$$

Această structură se poate considera ca fiind coliniară, însă cu o modulație periodică a mărimii momentelor magnetice.

Unghiul elicoidei în structurile spirale poate avea orice valoare, chiar și nemultiplu $2\pi n$. În plus, el nu rămîne constant pentru un cristal dat, ci se poate modifica cu temperatura. Toate acestea pun în evidență faptul că structurile spirale nu au celulă elementară magnetică. Valorile experimentale ale unghiului α sînt astfel că paralelismul aproximativ a doi spini se realizează la distanța de ordinul a 10 perioade ale rețelei cristaline, dar fără o coincidență a direcțiilor. Evident că o asemenea structură nu se poate descrie cu ajutorul subrețelelor magnetice, fiindcă numărul lor trebuie să fie nelimitat.

3.2.2. Determinarea structurilor magnetice prin difracție de neutroni

La fel ca în difracția razelor X și de electroni, în cazul difracției de neutroni poziția unghiulară a reflexiilor pe neutronogramă se determină cu ajutorul ecuației lui Bragg.

La calculul intensității fasciculului reflectat este necesar să se țină seama de puterea de împrăștiere a centrului împrăștietor (electronului, nucleului, împrăștierii magnetice și nucleare în cazul difracției neutronice) și de efectele de interferență în atom, fapte care duc la amplitudinea atomică de împrăștiere f. Această amplitudine atomică de împrăștiere caracterizează puterea de împrăștiere a centrului pentru razele X, f^x, împrăștierii nucleare $f = b$ și a împrăștierii magnetice a neutronilor p. Din cauza simetriei sferice a împrăștierii nucleare a neutronilor, b nu depinde de unghiul de împrăștiere θ, pe cînd, dimpotrivă, amplitudinile atomice de împrăștiere f^x și p depind puternic de unghiul θ. De obicei amplitudinea atomică de împrăștiere magnetică se calculează cu relația (233.III).

Intensitatea fiecărei reflexii pentru toate tipurile de împrăştiere este legată de structură prin intermediul amplitudinii de structură F_{hkl} sau prin factorul de structură F^2_{hkl}. În formă generală,

$$\mathcal{J}_{hkl} = kA_{hkl}\, j_{hkl}\, P_{hkl}\, F^2_{hkl}\, e^{-2W}, \qquad (246.III)$$

unde k este un factor care ţine cont de geometria aparatului şi de asemenea de unii factori constanţi ca λ, volumul probei, densitatea etc., A_{hkl} este corecţia asupra absorbţiei, care depinde de compoziţia şi de forma probei, P_{hkl} fiind factorul de integritate.

Sub această formă, expresia intensităţii este valabilă atît pentru pulberi, cît şi pentru monocristale.

La pulberi, $P_{hkl} = 1/\sin\theta \cdot \sin 2\theta$ pentru probele cilindrice scăldate în fascicul şi $P_{hkl} = 1/\sin^2 2\theta$ pentru probele plane care intercepteaţă întreg fasciculul incident de neutroni, iar valoarea factorului de repetare j_{hkl} se poate găsi în tabele. La monocristale, $P_{hkl} = 1/\sin 2\theta$ şi $j_{hkl} = 1$.

După cum s-a arătat anterior, în cazul unor structuri magnetice coliniare, amplitudinea de structură este dată de expresia

$$\vec{\mathcal{F}}_m = \vec{q}\left[\sum_{\nu}^{\text{cel. elem.}} p_\nu \exp\left\{2\pi i\left(\frac{hx_\nu}{a_1} + \frac{ky_\nu}{a_2} + \frac{lz_\nu}{a_3}\right)\right\}\right] e^{-W}, \qquad (247.III)$$

iar în cazul general al unei structuri magnetice oarecare

$$\vec{\mathcal{F}} = \left[\sum_{\nu}^{\text{cel. elem.}} p_\nu \vec{q}_\nu \exp\left\{2\pi i\left(\frac{hx_\nu}{a_1} + \frac{ky_\nu}{a_2} + \frac{lz_\nu}{a_3}\right)\right\}\right] e^{-W}. \qquad (248.III)$$

Pentru neutronii polarizaţi, împrăştierea magnetică şi cea nucleară sînt coerente. Polarizarea neutronilor se ia în considerare prin vectorul unitar $\vec{\lambda}$, iar expresia pentru amplitudinea de structură în cazul polarizării complete are forma

$$F = \sum_{\nu}^{\text{cel. elem.}} \{b_\nu + (\vec{\lambda}\vec{q}_\nu)\, p_\nu\} \exp\left\{2\pi i\left(\frac{hx_\nu}{a_1} + \frac{ky_\nu}{a_2} + \frac{lz_\nu}{a_3}\right)\right\}. \qquad (249.III)$$

În această formulă este cuprinsă posibilitatea determinării structurilor magnetice. Ordonarea magnetică în cazul general se manifestă în apariţia împrăştierii magnetice coerente, legată uneori de schimbarea periodicităţii reţelei. Simetria structurii magnetice duce la lipsa sistematică (extincţia) a unei serii de maxime magnetice ca urmare a egalităţii cu zero a amplitudinii de structură F. Orientarea determinată a momentelor magnetice se reflectă în intensitatea maximelor de reflexie magnetică prin q, în particular reducînd unele din ele la zero.

În sfîrșit, intensitatea maximelor este legată prin factorul de formă $f(x)$ cu structura electronică a atomilor.

În determinarea structurii magnetice sînt necesare:

— stabilirea existenței momentului magnetic diferit de zero, cel puțin pentru un singur sort de atomi pentru substanța dată;

— stabilirea ordonării magnetice în orientarea momentelor magnetice;

— dacă ordonarea este stabilită, atunci se determină orientarea fiecărui moment magnetic în celula elementară față de axele de coordonate;

— se determină valoarea momentelor magnetice ale atomilor.

3.2.2.1. *Determinarea ordonării magnetice.* După cum s-a arătat anterior, analog structurii cristaline periodice apare periodicitatea magnetică în orientarea momentelor atomilor în rețeaua cristalină. Unica metodă directă de studiu a caracterului ordinii magnetice este în prezent împrăștierea magnetică a neutronilor.

Simetria cristalelor poate duce la dispariția unor reflexii pe neutronogramă, *fenomen numit extincție sistematică.*

Existența în structură a centrului de simetrie face ca pentru fiecare punct (x_ν, y_ν, z_ν) să corespundă punctul $(\bar{x}_\nu, \bar{y}_\nu, \bar{z}_\nu)$ și în acest caz expresia amplitudinii de structură F_{hkl} se simplifică și este de forma

$$F_{hkl} = 2 \sum_\nu p_\nu \cos 2\pi \left(\frac{h x_\nu}{a_1} + \frac{k y_\nu}{a_2} + \frac{l z_\nu}{a_3} \right). \qquad (250.III)$$

Astfel amplitudinea de structură devine reală, dar existența acestui centru de simetrie nu duce la vreo extincție sistematică.

Dimpotrivă, axa spirală de ordinul doi, paralelă cu axa X, leagă punctele (x_ν, y_ν, z_ν) și $(x_\nu + 1/2, \bar{y}_\nu, \bar{z}_\nu)$ și duce la extincția unor reflexii: pentru reflexiile de tipul $h00$ apar numai cele care au $h = 2n$.

În cazul celulei cu volum centrat, fiecărui punct (x_ν, y_ν, z_ν) îi corespunde $(x_\nu + 1/2, y_\nu + 1/2, z_\nu + 1/2)$ și pentru unele plane (hkl) amplitudinea de structură F_{hkl} și deci intensitatea maximului de difracție $\mathcal{I}_{hkl}$ sînt nule. Este ușor de observat că aceasta se adeverește pentru planele pentru care suma indicilor este un număr impar, rămînînd numai reflexiile pentru care $h + k + l = 2n$.

Pentru celula cu fețe centrate, fiecărui punct (x_ν, y_ν, z_ν) îi corespund încă trei puncte: $(x_\nu + 1/2, y_\nu + 1/2, z_\nu)$; $(x_\nu + 1/2, y_\nu, z_\nu + 1/2)$ și $(x_\nu, y_\nu + 1/2, z_\nu + 1/2)$. În acest caz sînt prezente numai reflexiile pentru care indicii sînt sau toți pari sau toți impari.

Fiecăreia dintre cele 230 de grupuri spațiale îi corespunde un complex determinat de puncte echivalente și, prin urmare, o expresie proprie determinată pentru amplitudinea de structură. Analiza acestor expresii

arată că tuturor elementelor de simetrie le corespunde o extincție sistematică a unei părți din reflexii.

Introducerea elementului de antiidentitate 1′ mărește numărul elementelor de simetrie și prin aceasta complică tabloul extincțiilor sistematice. De exemplu, anticentrarea volumică a unei celule elementare leagă în punctele (x, y, z) și $(x + 1/2, y + 1/2, z + 1/2)$ momentele magnetice de direcții diferite. De aceea legea de extincție se modifică în contrarul ei: apar reflexiile pentru $h + k + l = 2n + 1$.

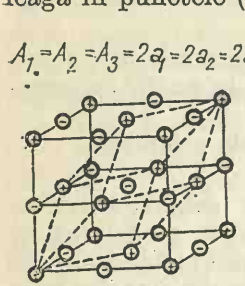


Fig. 85.III

În figura 85.III este dat un exemplu de structură magnetică simplă.

La împrăștierea nucleară contribuie toți atomii rețelei considerate, pentru că $b \neq 0$ în nodurile $\left[[000]\right]$, $\left[\left[\frac{1}{2}\,00\right]\right]$, $\left[\left[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0\right]\right]$ și $\left[\left[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right]\right]$. La împrăștierea magnetică își dau contribuția atît atomii cu momentele magnetice de spin orientate într-o direcție în sens pozitiv, pentru care se ia $+p$, cît și momentele magnetice orientate în sens opus, pentru care se ia $-p$. Prin urmare, la amplitudinea de structură a împrăștierii magnetice vor fi luate în considerare pentru orientarea pozitivă a momentelor magnetice nodurile $[[000]]$; $\left[\left[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0\right]\right]$, pentru care se ia $+p$, iar pentru orientarea opusă $\left[\left[\frac{1}{2}\,00\right]\right]$ și $\left[\left[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right]\right]$, pentru care se ia $-p$, semicercul cu săgeată indicînd faptul că prin permutări circulare se obțin toate nodurile corespunzătoare momentelor magnetice de un anumit semn.

În felul acesta se obține amplitudinea de structură

$$F_n = b\left[+1 + \cos 2\pi\frac{H}{2} + \cos 2\pi\frac{K}{2} + \cos 2\pi\frac{L}{2} + \cos 2\pi\frac{H+K}{2} + \right.$$
$$\left. + \cos 2\pi\frac{K+L}{2} + \cos 2\pi\frac{H+L}{2} + \cos 2\pi\frac{H+K+L}{2}\right] \quad (251.III)$$

și

$$F_m = p\left[+1 - \cos 2\pi\frac{H}{2} - \cos 2\pi\frac{K}{2} - \cos 2\pi\frac{L}{2} + \cos 2\pi\frac{H+K}{2} + \right.$$
$$\left. + \cos 2\pi\frac{K+L}{2} + \cos 2\pi\frac{H+L}{2} - \cos 2\pi\frac{H+K+L}{2}\right]. \quad (252.III)$$

BCU IAȘI / CENTRU DE RESURSE

care este diferită de zero și deci dă reflexii magnetice cînd $H = 2n + 1$; $K = 2n + 1$; $L = 2n + 1$ și reflexiile nucleare cînd $H = 2n$, $K = 2n$, $L = 2n$, unde $H = 2h$, $K = 2k$, $L = 2l$. Aici au fost notați cu majuscule indicii Miller și parametrii pentru celula magnetică.

Este important de cunoscut cum se manifestă periodicitatea magnetică pe tabloul de difracție. Periodicitatea structurii magnetice sau coincide cu cea chimică, sau este mai mare, după cum s-a arătat mai sus. În cazul dintîi, sau nu se reflectă de loc ordonarea magnetică asupra numărului maximelor de difracție a neutronogramelor pulberilor, sau apar noi maxime ca rezultat al scăderii simetriei cristalului. Cazul al doilea este legat de apariția elementului de antitranslație și prin aceasta inevitabil apar maxime noi ale împrăștierii magnetice, cu precădere la unghiuri mici, dar numărul lor este limitat datorită extincției provenite de la elementele de simetrie ale structurii magnetice.

La feromagneticii coliniari, periodicitatea magnetică coincide întotdeauna cu cea chimică; aceasta înseamnă că pe neutronogramă vor apărea atîtea maxime ale împrăștierii coerente cîte decurg din structura atomică (chimică).

Intensitatea maximelor se compune din intensitățile de împrăștiere nucleară și magnetică. Un tablou analog apare și în cazul antiferomagneticilor și ferimagneticilor cu structură mai complicată în care ordonarea magnetică nu duce la o modificare a legii de extincție. Stabilirea structurii magnetice la astfel de substanțe se poate face numai după analiza sub acțiunea cîmpului magnetic a temperaturii sau cu neutroni polarizați.

Necoincidența celulei magnetice cu cea chimică și de asemenea coborîrea simetriei duc la apariția maximelor suplimentare de împrăștiere magnetică. Ele apar fie pe locurile unde nu ar trebui să fie din cauza extincțiilor sistematice ale împrăștierii nucleare, sau la unghiuri mici unde împrăștierea coerentă nucleară lipsește complet.

La apariția ordinii antiferomagnetice în rețeaua cubică cu volum centrat, legea de extincție pentru reflexiile magnetice $h + k + l = 2n$ ca rezultat al orientării antiparalele a momentelor magnetice se schimbă în $h + k + l = 2n + 1$. Astfel, pe neutronogramă apar toate reflexiile, dar la suma pară a indicilor apar maximele nucleare, iar la suma impară maximele magnetice.

Cînd celula magnetică este mai mare decît cea atomică, în regiunea unghiurilor mai mici decît cea a reflexiilor nucleare trebuie să apară maximele împrăștierii magnetice pe locurile care se determină din periodicitatea magnetică.

În cazul ferimagneticilor (cînd sînt două sorturi de atomi cel puțin cu valențe diferite și amplitudinile p_1 și p_2), p nu se poate scoate în afara sumei și amplitudinea de structură magnetică nu este egală cu zero acolo unde ea este nulă pentru antiferomagnetice, dar valoarea ei este proporțională cu $|p_1 - p_2|$ (față de $(p_1 + p_2)$ pentru reflexiile magnetice obișnuite) și punerea în evidență experimental a unor astfel de maxime nu reușește întotdeauna.

În cazul feromagnetismului slab, împrăştierea neutronilor se poate lega de doi vectori $\vec{m}$ şi $\vec{l}$ care dau structura magnetică, de fiecare fiind legată amplitudinea de împrăştiere p.

În felul acesta, împrăştierea magnetică pentru substanţele slab feromagnetice constă din împrăştierea antiferomagneticului cu maxime distincte de cele ale împrăştierii nucleare şi din maximele feromagnetice suprapuse peste cele nucleare. Intensitatea primelor este proporţională cu l^2 şi a celorlalte cu m^2. Dar, fiindcă $|\vec{m}| \ll |\vec{l}|$, nu este uşor de pus în evidenţă experimental contribuţia feromagnetică.

Şi mai complicat se prezintă lucrurile în cazul structurilor poligonale şi de umbreluţă. Structura de umbreluţă poate fi redusă la cea poligonală, descompunînd momentele magnetice în componente coliniare, orientate antiferomagnetic şi în componente orientate perpendicular pe primele. Componentele orientate antiferomagnetic se pot calcula în modul descris mai sus, însă cele perpendiculare sînt necoliniare şi ele trebuie analizate separat. Pentru calculul neutronogramelor structurilor poligonale nu există nici o cale sistematică, dar calculul este relativ simplu dacă în expresia pentru amplitudinea de structură se pune valoarea p corespunzătoare şi se calculează q. Acesta poate fi însă diferit pentru diverse reflexii hkl şi pentru toţi atomii ν.

Fig. 86.III

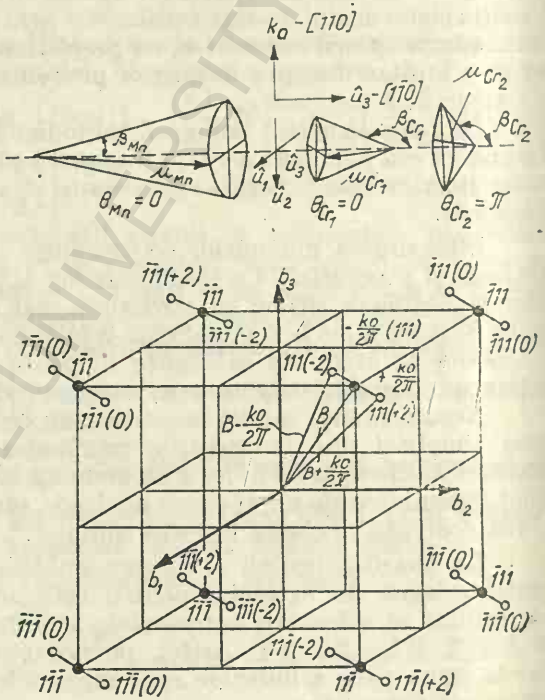


Fig. 87.III

Un tablou de difracţie specific se obţine în cazul structurilor magnetice cu mare superperioadă a diferitelor genuri de structură spirală. Koehler [78] a aplicat la un astfel de caz teoria împrăştierii razelor X

asupra structurilor neordonate. El a arătat că prin împrăștierea neutronilor pe structura magnetică, descrisă de o spirală simplă, împrăștierea magnetică se concentrează în doi sateliți dispuși simetric ai reflexiei nucleare, care sînt determinați de vectorul $(\vec{\tau}_{hkl} \pm \vec{k}_0)$, unde $\vec{\tau}_{hkl}/2\pi = \vec{b}_{hkl}$ este vectorul rețelei inverse corespunzător structurii atomice și deci împrăștierii nucleare a neutronilor, iar $\vec{k}_0$ vectorul de undă al spiralei. De aici rezultă că fiecărui nod al rețelei inverse îi corespund cîte doi sateliți, a căror poziție se determină cu vectorul $\vec{k}_0$. În figura 86.III este dată secțiunea rețelei inverse pentru o structură spirală, cu $\vec{k}_0 \| X$, unde se văd sateliții. În figura 87.III este arătat cazul feritei cubice, cu o structură de tip spinelic, fiind arătate opt noduri ale rețelei inverse (111) și 16 puncte care determină poziția sateliților; vectorul $\vec{k}_0$ în acest caz este îndreptat de-a lungul direcției [110]. Figura se referă la structura cromitului de mangan; în partea de sus se indică parametrii spiralei magnetice în structură, iar în cea de jos nodurile (111) în rețeaua inversă. Aici $\vec{u}_1$, $\vec{u}_2$, $\vec{u}_3$ sînt vectori unitari, vectorul $\vec{u}_3$ fiind paralel cu axa spiralei.

Pentru cromitul de mangan se pot da ca exemplu neutronogramele obținute cu ajutorul unui fascicul de neutroni cu lungimea de undă $\lambda = 1{,}064$ Å la temperatura camerei (fig. 88.III.*a*) și la temperatura heliului lichid (fig. 88.III.*b*), problema cea mai importantă aici fiind identificarea maximelor.

Pe cristalele cubice, poziția sateliților pe neutronograma pulberilor se poate găsi din expresia

$$\left(\frac{\sin \theta_{hkl\pm}}{\lambda}\right)^2 = \frac{1}{16\,\pi^2}\,(\vec{\tau}_{hkl} \pm \vec{k}_0) =$$

$$= \frac{1}{4\,d_{hkl}^2} + \frac{k_0^2}{16\,\pi^2} \pm \frac{|\vec{k}_0|}{4\pi a}(hu + kv + lw), \qquad (253.III)$$

unde $\theta_{hkl\pm}$ este poziția unghiulară a sateliților reflexiilor nucleare hkl; d_{hkl} este distanța interplanară corespunzătoare acestor reflexii, iar u, v, w cosinușii directori ai lui $\vec{k}_0$.

Din această relație rezultă că în cristalul cubic, în funcție de direcția lui $\vec{k}_0$ (adică de u, v, w), un maxim oarecare al reflexiei nucleare hkl poate poseda tot atîtea maxime-satelit ale reflexiei magnetice cîte asociații diferite de $(hu + kv + lw)$ se pot obține pentru $(\pm h, \pm k, \pm l)$. În cazul practic al cromitului de mangan, relația de mai sus pentru o neutrono-

gramă a pulberilor se simplifică, devenind

$$4\left(\frac{\sin\theta_{hkl}}{\lambda}\right)^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} + \frac{k_0^2}{4\pi^2} + \frac{\sqrt{2}\,|\vec{k}_0|}{2\pi a}(h+k). \qquad (254.III)$$

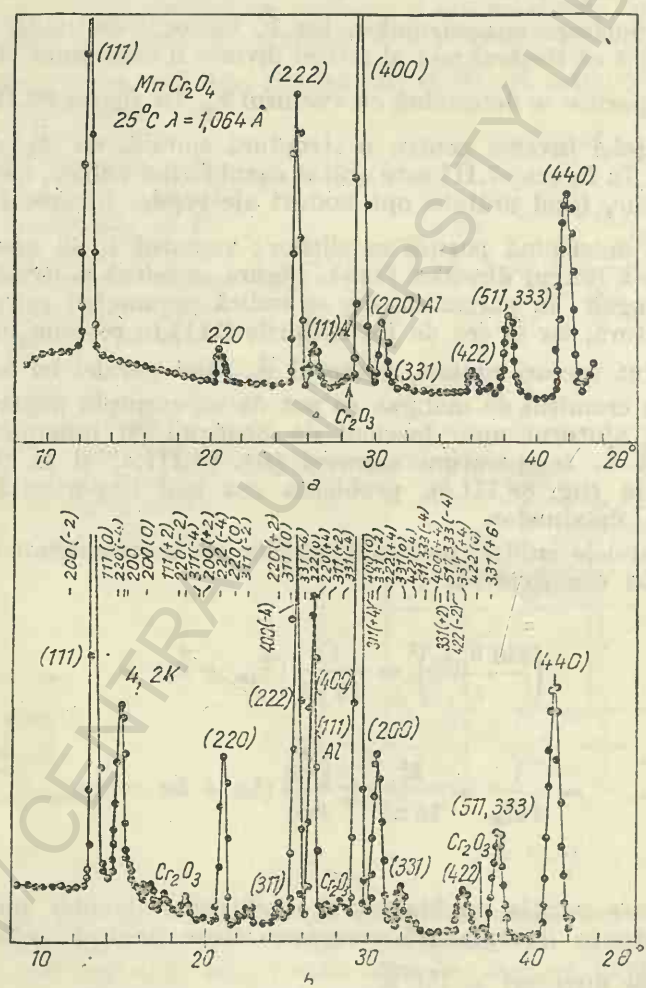


Fig. 88.III

Corespunzător numărului de combinații posibile $(h+k)$ în limitele aceleiași valori $(1/d_{hkl})^2$ a structurii atomice corespunzătoare a cromitului de mangan, fiecare maxim principal va avea un număr determinat

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de sateliți : maximul (111) trei sateliți ($1+1=2$, $1+\bar{1}=0$, $\bar{1}+\bar{1}=-2$), maximul (200) de asemenea trei sateliți ($2+0=2$, $\bar{2}+0=-2$, $0+0=0$), maximul (220) cinci sateliți ($2+2=4$, $\bar{2}+0=-2$, $2+\bar{2}=0$, $2+0=2$, $2+2=4$) etc. Despicarea maximelor în funcție de $|\vec{k}_0|$ este dată în figura 89.III, unde $|\vec{k}_0|=0$ corespunde poziției maximelor principale. Cifrele în paranteză se egalează cu suma $h+k$. Linia verticală corespunde la $k_0/2\pi = 0{,}983$ Å^{-1}, calculată teoretic.

Numărul și poziția sateliților pentru toate structurile magnetice descrise de către spiralele de diferite tipuri nu depind de tipul spiralelor, ci numai de valoarea și de direcția lui $\vec{k}_0$, în timp ce intensitatea reflexiei depinde în modul cel mai esențial de tipul spiralei.

Formulele intensității pentru structurile spirale aici nu sînt verificate. Datorită faptului că spirala feromagnetică (în cristalul cubic) se poate descompune într-o spirală simplă și într-o componentă feromagnetică constantă care contribuie la împrăștierea magnetică, respectiv în sateliți și reflexiile de bază, formula de bază conține doi termeni :

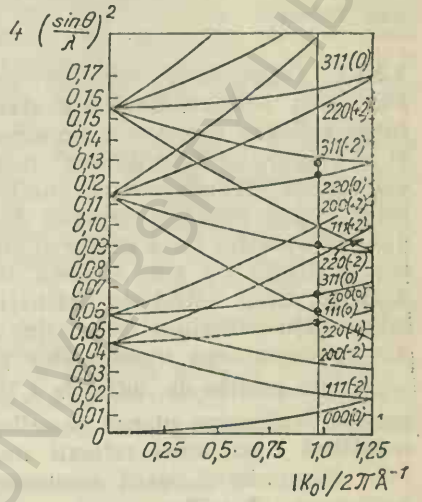


Fig. 89.III

$$F^2_{\text{princ}} = N^2 \sin^2\alpha \left[\sum_\nu p_\nu \cos\beta_\nu \exp\left\{2\pi i\left(\frac{hx_\nu}{a_1}+\frac{ky_\nu}{a_2}+\frac{lz_\nu}{a_3}\right)\right\}\right]^2, \quad (255.III)$$

$$F^2_{\text{satelit}} = N^2\left(\frac{\sqrt{1+\cos^2\alpha}}{2}\right)^2 \cdot$$

$$\cdot\left[\sum_\nu p_\nu \sin\beta_\nu e^{i\Phi_\nu} \exp\left\{2\pi i\left(\frac{hx_\nu}{a_1}+\frac{ky_\nu}{a_2}+\frac{lz_\nu}{a_3}\right)\right\}\right]^2, \quad (256.III)$$

unde α în acest caz este unghiul dintre vectorul împrăștiere și axul spiralei, iar β_ν jumătatea unghiului de deschidere a conului spiralei, $e^{i\Phi_\nu}$ fiind un termen care ține cont de relațiile de fază dintre diferite spirale și N numărul celulelor elementare în unitatea de volum.

Prima relație descrie contribuția componentei feromagnetice în reflexiile principale (nucleare, magnetice sau mixte) și diferă de expresia obișnuită pentru structuri coliniare numai prin aceea că sub semnul sumei intervine $p_\nu \cos\beta_\nu$ în loc de p_ν. A doua relație descrie contribuția componentei spirale în intensitatea sateliților.

De remarcat că dependența de direcția cîmpului magnetic exterior (de α) a intensității liniilor principale și satelite este diferită. Astfel, F_{princ} depinde de α în mod obișnuit ($F_{\text{princ}} = 0$, $\alpha = 0$ și $F_{\text{princ}} \to \max$, $\alpha \to \pi/2$), în timp ce $F_{\text{satelit}}(\alpha)$ în primul rînd că niciodată nu se anulează și apoi tinde spre maximum în cîmp paralel cu vectorul împrăștiere.

Dependența de α permite stabilirea naturii magnetice a liniei și după caracterul dependenței se poate stabili dacă linia este principală sau satelit.

3.2.2.2. *Determinarea orientării momentelor magnetice.* Întrucît în relațiile care dau amplitudinea de structură intră vectorul q și deci intensitatea reflexiei depinde și de orientarea reciprocă a momentelor magnetice și a vectorului împrăștiere, rezultă că intensitatea reflexiei depinde de orientarea momentelor magnetice în celula elementară. Uneori faptul că intensitatea reflexiei depinde de orientarea momentelor magnetice poate duce la apariția unor extincții suplimentare față de cele sistematice, datorită egalității cu zero a părții trigonometrice a amplitudinii de structură. Apariția unor astfel de extincții nesistematice și de asemenea analiza intensității reflexiilor magnetice dau posibilitatea obținerii unor informații despre orientarea momentelor magnetice în celula elementară.

Din relația de definiție a lui $\vec{q}$ se vede că momentele magnetice sînt perpendiculare pe planul de reflexie ($\vec{\varepsilon} \parallel \vec{m}$) și atunci $\alpha = 0$ și deci $q^2 = 0$, rezultînd lipsa unei reflexii magnetice.

Dimpotrivă, dacă momentele magnetice vor fi așezate în planele de reflexie ($\vec{\varepsilon} \perp \vec{m}$), atunci $\alpha = \pi/2$ și $q^2 = 1$, respectiv reflexia magnetică va avea valoarea maximă. Astfel se stabilește simplu orientarea momentelor magnetice într-un monocristal monodomenic.

În cazul monocristalelor polidomenice și pentru policristale, problema se complică mult și uneori se pot obține numai rezultate limitate.

După cum s-a văzut anterior, maximul de împrăștiere magnetică în neutronogramele pulberilor reprezintă o suprapunere de reflexii de la planele echivalente, al căror număr este dat de factorul de repetare j_{hkl}, astfel că

$$F^2_{\{hkl\}} = j_{hkl} F^2_{hkl}, \tag{257.III}$$

unde parantezele indică faptul că se iau în considerare totalitatea planelor care posedă același d_{hkl}. În felul acesta nu se poate introduce pur și simplu q_{hkl}, fiindcă pentru fiecare dintre aceste plane valoarea vectorială $\vec{q}_{hkl}$ este specifică. Din această cauză, pentru a obține

$$\mathcal{I}_{\{hkl\}} \sim j_{hkl} \langle q^2 \rangle_{hkl} F^2_{hkl}, \tag{258.III}$$

trebuie mediat q^2 după toate planele familiei, cum este indicat în relația de mai sus. Shirane a făcut o astfel de mediere și a obținut o expresie

pentru $\langle \cos^2\alpha \rangle_{hkl}$ la diverse singonii, aici luîndu-se $\langle \cos^2\alpha \rangle = 1 - \langle q^2 \rangle$. În particular, pentru cristale cubice, $\langle \cos^2\alpha \rangle_{(hkl)} = 1/3$. Aceasta înseamnă că din datele de neutronografie a pulberilor nu se pot obține informații asupra orientării momentelor magnetice în cristale.

Pentru cristalele uniaxiale: tetragonale, hexagonale și rombice, $\langle \cos^2\alpha \rangle_{hkl}$ depinde de unghiul φ dintre direcția unică a cristalului și direcția momentelor magnetice, deci poate fi determinat numai φ. Pentru cristalele rombice, $\langle \cos^2\alpha \rangle_{hkl}$ depinde de trei unghiuri: φ_a, φ_b, φ_c dintre direcția momentului magnetic și axele de coordonate. Prin urmare, dacă există un număr suficient de maxime ale împrăștierii magnetice, din datele pulberilor pentru rețeaua rombică se pot obține date definitive despre orientarea momentelor magnetice.

Legat de aceste dificultăți, Shirane [79] a introdus și noțiunea de *simetrie de configurație*, care se deosebește de simetria magnetică reală prin aceea că înlocuiește vectorul momentului magnetic prin orientarea lui față de momentele vecine, adică înlocuiește direcția momentului prin semne algebrice. De exemplu, momentele magnetice în structura feromagnetică se reprezintă prin $\langle\langle + \rangle\rangle$ (sau $\langle\langle - \rangle\rangle$), iar în structurile antiferomagnetice coliniare prin aceleași semne $\langle\langle + \rangle\rangle$ și $\langle\langle - \rangle\rangle$. La structurile necoliniare, această noțiune nu este aplicabilă.

Determinarea structurii magnetice cu precizie pînă la simetria de configurație înseamnă a determina orientarea reciprocă a momentelor magnetice în celula elementară, dar nu determinarea orientării lor față de axele cristalografice.

Determinarea echivocă a momentelor magnetice în cristalele cu simetria înaltă, după neutronograma pulberilor, poate fi depășită într-un sens prin efectuarea măsurătorilor în cîmp magnetic. Această posibilitate constă în următoarele. În probele policristaline (pulberi), numai puține cristalite orientate potrivit față de direcția fasciculului incident pot lua parte la reflexie. În aceste cristalite, momentele magnetice sînt orientate la fel de probabil după toate axele echivalente de ușoară magnetizare. Dacă acum se dispune cîmpul magnetic exterior paralel cu vectorul împrăștiere ($\vec{\varepsilon}$) pentru reflexia dată și se mărește intensitatea H a cîmpului magnetic, atunci intensitatea reflexiei magnetice se va micșora. Dacă direcția lui $\vec{H}$ va coincide cu una dintre axele de ușoară magnetizare, atunci intensitatea împrăștierii va scădea mai repede decît în cazul contrar (deosebirea va depinde esențial de energia anizotropiei magnetice), fiindcă momentele magnetice vor fi întoarse cu ușurință de către cîmpul magnetic $\vec{H}$ în poziția $\vec{m} \parallel \vec{\varepsilon}$. În figura 90.III se dau rezultatele unor măsurători asemănătoare pe HoN și TbN (cu o structură cubică de tip NaCl). În HoN momentele magnetice sînt orientate de-a lungul axei [100]; de aceea, dacă $\vec{H} \parallel [100]$, momentele magnetice se rotesc paralel cu această direcție și intensitatea reflexiei (200) scade. Dacă însă $\vec{H} \parallel [111]$, cîmpul este insuficient să rotească momentele magnetice în

BIBL. „AL. I. CUZA" Bibl. de Fizică

direcţia sa şi intensitatea maximului corespunzător scade foarte încet. În TbN tabloul este invers primului, de aceea se poate trage concluzia că momentele sînt orientate în HoN în lungul axei [100], iar în TbN în lungul axei [111].

Prin utilizarea neutronilor nepolarizaţi nu este posibilă o determinare a orientării absolute a momentelor magnetice, pentru că procesul împrăştierii coerente introduce un centru de simetrie în tabloul de difracţie.

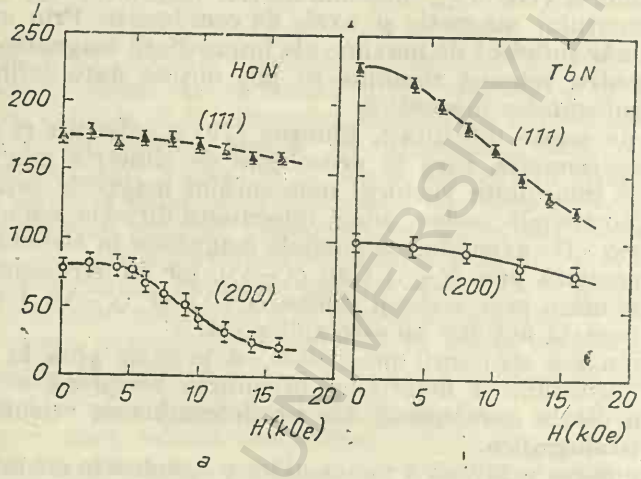


Fig. 90.III

Reflexiile de la planele hkl în diverse direcţii au aceeaşi intensitate ($F^2_{hkl} = F^2_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$), după aşa-numita lege a lui Friedel.

Utilizarea fasciculului de neutroni polarizaţi corectează aceste situaţii. Dependenţa amplitudinii de structură F_{hkl} de $(\vec{\lambda}\vec{q})$ şi coerenţa împrăştierii nucleare şi magnetice permit determinarea magnetizării macroscopice a cristalului faţă de direcţia polarizării neutronilor.

3.2.2.3. *Determinarea valorii momentelor magnetice.* După ce s-a determinat poziţia momentelor magnetice în celula elementară (x_ν, y_ν, z_ν) şi s-a determinat orientarea relativă la axele de coordonate (adică se găseşte $\vec{q}$), devine posibilă determinarea valorii p (233.III) şi prin ea se poate determina numărul cuantic efectiv S, legat de momentul magnetic efectiv μ şi de asemenea factorul de formă $f(x)$.

Cunoaşterea lui μ permite determinarea numărului electronilor cu spin necompensat din învelişurile electronice d (sau f) ale atomilor magnetici şi să se obţină unele informaţii despre starea lor de valenţă. Dependenţa lui $f(x)$ de valoarea $4\pi \dfrac{\sin\theta}{\lambda}$ permite, cu ajutorul transformatei

Fourier, să se obțină distribuția radială a densității stărilor electronice pe nivelele d (sau f) ale atomilor.

Valoarea lui p se determină din măsurători de intensitate a reflexiilor magnetice. În cazul cînd sînt combinate cu reflexii nucleare, se măsoară intensitățile reflexiilor peste și sub punctul de transformare magnetică a cristalului sau se acționează cu un cîmp magnetic asupra părții magnetice a împrăștierii neutronilor ori prin utilizarea neutronilor polarizați.

Ridicarea temperaturii peste punctul de transformare magnetică permite excluderea împrăștierii coerente magnetice. Construind diferența neutronogramelor, se obține separarea împrăștierii magnetice de cea nucleară (vezi figura 75.III). Utilizarea cîmpului magnetic H paralel cu vectorul $\vec{\varepsilon}$ ($\alpha = 0$) și $\vec{H} \perp \vec{\varepsilon}$ ($\alpha = \pi/2$) permite de asemenea separarea părții magnetice a neutronogramei în formă mult mai pură.

În cazul antiferomagneticilor, cîmpul magnetic nu este aplicabil, fiindcă nu are influență sensibilă asupra orientării momentelor magnetice [68], [80].

3.3. *Tehnica experimentală în difracția de neutroni*

În principiu, pentru măsurătorile intensității și dispunerii liniilor spectrale în cazul difracției fasciculului de neutroni pe probe cristaline apar aceleași probleme ca și în cazul razelor X, totuși tehnica de măsurare în cele două cazuri se deosebește foarte mult, mai ales prin gabaritul aparatelor folosite.

Fasciculele de neutroni necesari în studiile de difracție se obțin din reactorul nuclear. Trebuie specificat că față de fasciculul de raze X, obținut cu un tub obișnuit Roentgen, intensitatea fasciculului de neutroni este mult mai slabă. Astfel, numărul de cuante pe unitatea de suprafață dintr-un fascicul obișnuit de raze X este în jur de 10^5 ori mai mare decît în fasciculele de neutroni. De aceea se folosesc fascicule de secțiune mare și se îndeplinește o colimație relativ slabă; dimensiunile probei nu mai sînt milimetrice, ci centimetrice, iar în locul camerei roentgenografice se folosesc spectrometre de neutroni cu dimensiuni de ordinul metrilor.

3.3.1. Monocromatizarea fasciculului de neutroni

Caracteristicile principale ale instalației pentru obținerea fasciculului monocromatic din reactor sînt date în figura 91.III. Fie P punctul de intrare în colimatorul AB de lărgime a_c (sau cu mai multe secțiuni de lărgime a_c fiecare) și l_0 lungimea colimatorului; atunci unghiul de divergență va fi $\beta = a_c/l_0$. În colimator intră neutroni de toate vitezele (adică de toate lungimile de undă) sub toate direcțiile, ieșind numai aceia care se mișcă în interiorul conului BPB'. Drept colimator poate servi atît

canalul simplu din peretele reactorului, cît şi un dispozitiv mai complex, format din mai multe canale înguste pentru limitarea împrăştierii fasciculului pe orizontală. Fasciculul de neutroni cade pe monocromatorul XY, acesta fiind de obicei un monocristal de plumb. Pentru o poziţie

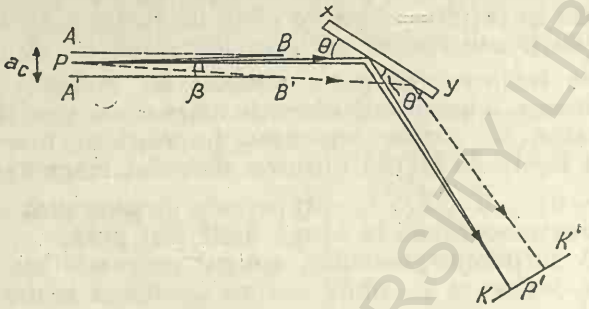


Fig. 91.III

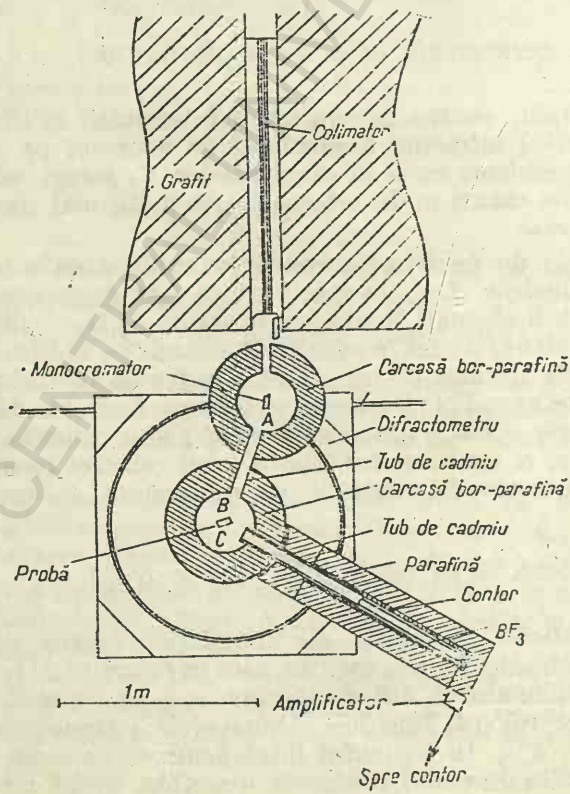


Fig. 92.III

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

oarecare a monocromatorului corespunde o anumită lungime de undă a neutronilor pentru care unghiul θ satisface condiția Bragg, rezultînd astfel fasciculul monocromatic.

3.3.2. Spectrometre de neutroni

Instrumentele pentru obținerea neutronogramelor, numite și spectrometre sau difractometre de neutroni, pot fi de mai multe categorii, în funcție în special de natura probelor de cercetat.

O primă categorie de difractometre o formează instrumentele adaptate studiului difracției nucleare. Acestea, la rîndul lor, pot fi împărțite în mai multe categorii, după metodica de studiu aplicată.

Difractometrul obișnuit (fig. 92.III), folosit în studiul substanțelor policristaline, este format din următoarele elemente principale: sursa de neutroni, care o constituie reactorul nuclear, colimatorul pentru obținerea unui fascicul îngust de neutroni, ecranat cu plumb, grafit etc., monocromatorul pentru obținerea unui fascicul monocromatic de neutroni, masa spectrometrului pe care este așezat un montaj goniometric cu proba de studiat și contorul de neutroni, legat la sistemul de înregistrare. Gabaritul ridicat al acestui instrument se datorește, în parte, necesității obținerii unei rezoluții bune, fapt care duce la mărirea distanței dintre probă și contor, dar mai ales a învelișurilor de protecție care însoțesc traiectoria neutronilor în spectrograf.

În cazul studiului monocristalelor, o serie de detalii ale difractometrului descris anterior dispar, montajul simplificîndu-se într-o oarecare măsură. Astfel, în figura 93.III este dată schema unui difractometru de dimensiuni reduse, folosit în difracția pe monocristale, în care monocristalul este așezat în reactor. În figură sînt indicate și dimensiunile elementelor constitutive.

În afară de folosirea în măsurătorile de difracție a fasciculului monocromatic de neutroni, în studiul difracției nucleare se folosește și metoda „spectroscopică" dată de Wollan, Shull și Marney, care constă în faptul că asupra probei este îndreptat un fascicul de neutroni cu un spectru larg de lungimi de undă. Diagrama obținută este asemănătoare cu lauegramele în cazul razelor X, montajul fiind foarte asemănător, și anume: fasciculul colimat trece prin probă (pelicula policristalină), așezată în apropierea aperturii colimatorului, iar fasciculul difractat se observă cu ajutorul unei pelicule Roentgen acoperită cu un strat de indiu. Neutronii, căzînd pe aceasta, provoacă emisia β, care impresionează pelicula. Bineînțeles, acest montaj permite, analog razelor X, să se obțină informații directe asupra structurii spațiale a cristalelor.

O altă categorie de montaje o formează cele destinate studiului neutronogramelor magnetice. Aceste montaje sînt legate de necesitatea efectuării măsurătorilor de difracție în cîmpuri magnetice relativ mari pentru diferite orientări ale vectorului împrăștiere $\vec{\varepsilon}$.

Studiul structurilor magnetice este, pe de altă parte, efectuat la diferite temperaturi. Legat de faptul că la diferite substanţe punctul de ordonare magnetică se schimbă de la cîteva sute la ~1°K, studiile magnetice trebuie să acopere acest domeniu. Montajele pentru temperaturi joase conţin criostate speciale, iar pentru micşorarea gabaritului magnetul se înlocuieşte cu solenoizi supraconductori.

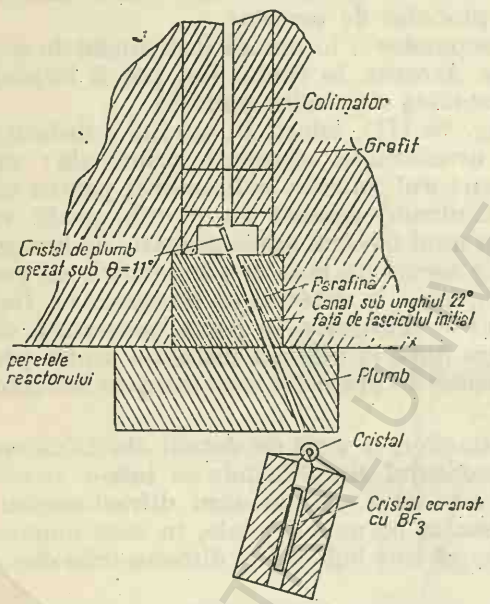


Fig. 93.III

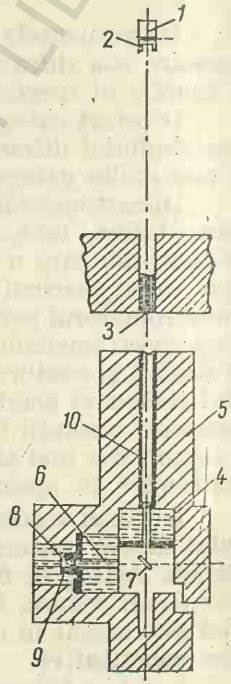


Fig. 94.III

În neutronografia magnetică, o mare perspectivă este dată de o metodă asemănătoare cu cea descrisă de Wollan, care simplifică în special montajul experimental. Ea a fost pusă la punct de Sosnovski şi alţii. Această metodă presupune distribuirea în spectru a imaginii de difracţie nu după unghiul de împrăştiere, ci după lungimea de undă λ. Astfel, la un unghi fix θ, diferite plane vor da maxime de împrăştiere la diferiţi λ. În figura 94.III este dată schema instalaţiei. În calitate de sursă de neutroni *1* este folosit un reactor în impulsuri de neutroni rapizi. Neutronii trec prin moderatorul *2*, parcurg colimatorul *3* şi baza *10*, căzînd pe proba policristalină *7*. La un unghi fix 2θ se găseşte contorul *8*. Contorul înregistrează neutronii, iar un analizator multicanal îi repartizează în spectru după lungimea de undă (*4*, *5*, *9* sînt pereţii de protecţie, *6* colimatorul înainte de înregistrare). Intensitatea reflexiei depinde de spectrul căzut pe probă, care aici se obţine într-un interval mare de lungimi de

undă (1—4 Å). În figura 95.III este dată neutronograma pentru $BiFeO_3$ la temperatura camerei, obținută prin metoda obișnuită, și, pentru comparație, neutronograma pentru același compus obținută prin metoda

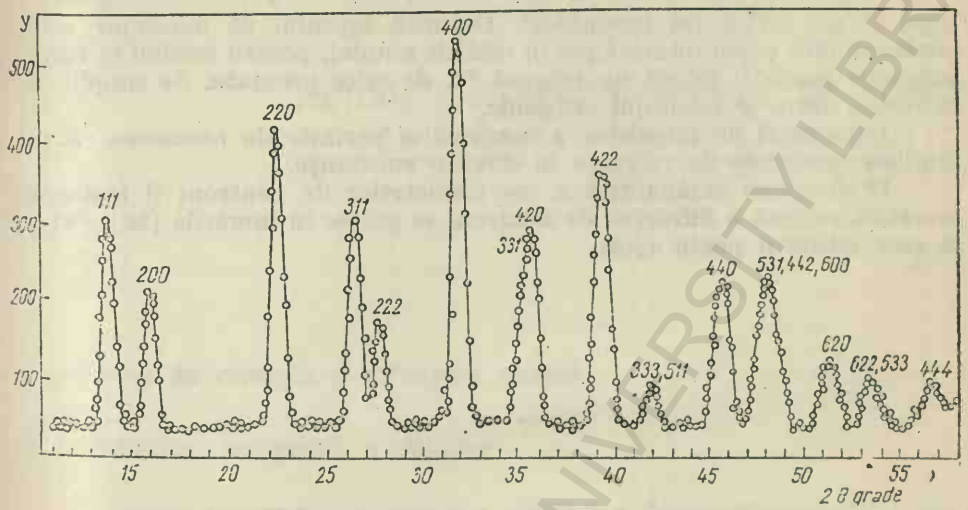


Fig. 95.III

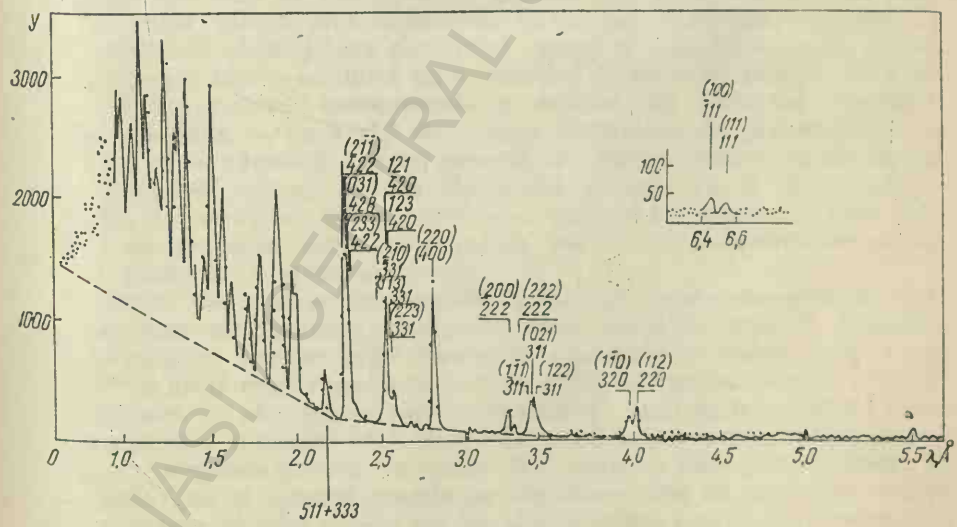


Fig. 96.III

expusă mai sus (figura 96.III). Se vede că rezoluția neutronogramei obținute în funcție de lungimea de undă este mult mai mare decît prin

prima metodă. Această metodă în particular a reuşit să stabilească orientarea momentelor magnetice ale ionilor Fe^{3+} faţă de axele cristalografice. În figura 96.III este ridicată neutronograma pentru $2\theta = 90°$, folosindu-se două sisteme de indici : care se referă la reţeaua cu $a_R = 2a$ (fără paranteze) şi $a_{r'} = \sqrt{2}a$ (în paranteze). Datorită faptului că montajul este construit fără parte rotativă (ca în celălalt sistem), pentru studiul în cîmp magnetic poate fi folosit un magnet fix de orice greutate. Se simplifică în acelaşi timp şi montajul criogenic.

Caracterul de impulsuri a neutronilor permite de asemenea să se studieze procesele de relaxare în diferite substanţe.

O descriere amănunţită a spectrometrelor de neutroni şi tratarea teoretică extinsă a difracţiei de neutroni se găsesc în lucrările [66], [81], la care cititorul poate apela.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Partea a patra

METODE RADIOSPECTROSCOPICE DE STUDIU A STRUCTURII ÎN CORPUL SOLID

1. Nivele de energie și structura zonală

1 1 *Structura energetică a atomilor*

Studiul comportării sistemelor atomice a dus la reprezentarea atomului printr-un anumit model cu proprietăți bine determinate. În acest model, atomul este format dintr-un nucleu care posedă o sarcină pozitivă, în jurul căruia sînt distribuiți electronii, particule negative. În teoria cuantică, atomul (sau electronul) poate fi considerat ca un sistem care se găsește într-o anumită *stare cuantică* descrisă de funcția de undă $\psi(x, y, z)$, x, y, z, fiind coordonatele în reperul ales. Pătratul modulului funcției de undă $|\psi(x, y, z)|^2$ determină densitatea de probabilitate ca electronul să se găsească într-un anumit loc. Probabilitatea ca electronul să se găsească într-un volum elementar $dxdydz$ va fi $|\psi(x, y, z)|^2 \cdot dxdydz$. În acest fel pentru descrierea completă a atomului, este suficient să se precizeze starea sa cuantică, adică starea electronilor săi cu nucleul plasat în centrul sistemului.

Atomul poate să se găsească din punct de vedere energetic în stări cuantice bine determinate, denumite *stări energetice proprii*. Energiile corespunzătoare acestor stări formează așa-numitele *valori proprii* iar funcțiile de undă care corespund acestor stări se numesc *funcții proprii*. Ele formează un sistem complet de funcții de undă și în acest fel orice stare cuantică a atomului poate fi reprezentată printr-o combinație liniară a stărilor energetice proprii. În cazul cînd anumite stări proprii cărora le corespunde una și aceeași energie se deosebesc una de alta prin valori diferite ale momentului cinetic sau ale altei mărimi, aceste stări energetice se numesc *degenerate*. Pentru n astfel de stări, degenerarea va fi de ordinul n. Atomul oricărui element chimic posedă un set de stări și de funcții proprii corespunzătoare (și deci de energii proprii), care formează un

sistem complet pentru acel atom. Unele dintre aceste stări pot fi degenerate.

Determinarea funcţiilor proprii se face cu ajutorul ecuaţiei lui Schrödinger. Astfel, în cazul atomului de hidrogen, funcţiile proprii ale electronului vor satisface ecuaţia

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x, y, z) + V(x, y, z)\,\psi(x, y, z) = E\,\psi(x, y, z), \qquad (1.IV)$$

unde V este energia potenţială a electronului în cîmpul nucleului:

$$V(x, y, z) = V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, \qquad (2.IV)$$

m şi e fiind masa, respectiv sarcina electronului, iar E energia sa. Valorile E şi funcţiile de undă corespunzătoare, care verifică ecuaţia lui Schrödinger, formează valorile proprii ale energiei şi funcţiile proprii. Rezolvarea ecuaţiei lui Schrödinger pentru atomul de hidrogen se face de obicei într-un sistem de coordonate sferice (r, θ, φ), unde funcţiile de undă au forma

$$\psi_{n l m_l}(r, \theta, \varphi) = A e^{-\alpha r/2} r^l L_{n+l}^{2l+1}(\alpha r)\, P_l^{m_l}(\cos\theta)\, e^{i m_l \varphi}, \qquad (3.IV)$$

A şi α fiind constante, $L_{n+l}^{2l+1}(\alpha r)$ polinoame Laguerre asociate, iar $P_l^{m_l}(\cos\theta)$ polinoame Legendre asociate. În acest fel, soluţiile ecuaţiei (1.IV) formează un sistem de funcţii caracterizate prin indicii numerici întregi (n, l, m_l), fiecare dintre ele corespunzînd unei stări proprii a atomului de hidrogen. Indicii n, l, m_l se numesc numere cuantice, care caracterizează stările proprii. Numărul cuantic n, denumit *număr cuantic principal*, determină, în cazul atomului de hidrogen, energia stării proprii şi poate lua valorile $n = 1, 2, 3, \ldots$ Valorile energiei se obţin din relaţia

$$E_n = -\frac{\mu_B e^4}{2\hbar^2}\cdot\frac{1}{n^2};\ n = 1, 2, 3, \ldots \qquad (4.IV)$$

Pentru $n = 1$ se obţine nivelul energetic cel mai coborît. Numărul cuantic orbital l determină *momentul cinetic orbital* al electronului $\vec{l}$, care în limbaj semiclasic este o mărime vectorială, de modul $|\vec{l}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$. Pentru o valoare determinată n, l poate lua n valori întregi, $l = 0, 1, \ldots, n-1$, care pentru atomul de hidrogen se notează cu s, p, d, f, ..., astfel încît o stare proprie cu $n = 3$ şi $l = 1$ se notează $3p$.

Numărul cuantic m_l determină componenta vectorului $\vec{l}$ după o direcţie oarecare şi, pentru o valoare dată l, m_l poate lua $2l + 1$ valori,

$m = l, l-1, \ldots, 0, \ldots, -(l-1), -l$. Astfel, fiecare valoare m_l corespunde unei orientări a vectorului $\vec{l}$, determinînd o proiecție a acestui vector pe axa z. Acest fapt poate fi ilustrat cu ajutorul modelului vectorial al atomului în figura 1.IV, unde sînt reprezentate stările s, p și d.

Electronul, în afară de moment cinetic orbital, mai posedă și moment cinetic de spin $\vec{s}$, care se exprimă prin *numărul cuantic de spin* s.

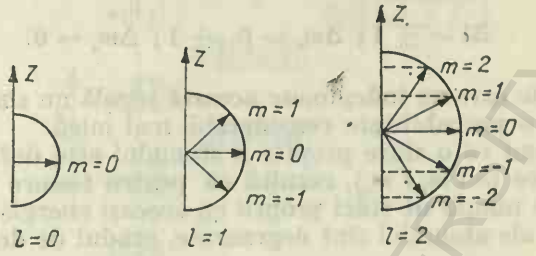


Fig. 1. IV

Vectorul $\vec{s}$ are modulul $|\vec{s}| = \hbar \sqrt{s(s+1)}$. Ca și momentul cinetic orbital, momentul cinetic de spin cuantificat pe o direcție oarecare poate avea $2s + 1$ valori. Ținînd cont că în cazul electronului $s = 1/2$, numărul cuantic magnetic de spin m_s va lua valorile $+1/2$ și $-1/2$.

Nucleul posedă un moment cinetic de *spin nuclear* $\vec{I}$, care are modulul $|I| = \hbar \sqrt{I(I+1)}$, unde I este numărul cuantic de spin nuclear și pentru diferite nuclee poate lua valori întregi și semiîntregi de la $I = 0$ la $I \leqslant 7$.

În mod normal, atomul de hidrogen se găsește în starea cu cea mai scăzută energie, starea fundamentală ($n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = \pm 1/2$). Dacă printr-un mijloc oarecare atomul este excitat, atunci el se va putea găsi pe oricare dintre stările superioare. După excitare, de obicei atomul revine în starea fundamentală prin emisia spontană a unei cuante de energie. Tranzițiile energetice care pot avea loc între nivelele energetice cu valori diferite ale lui n formează spectrul optic al atomului de hidrogen. Liniile spectrului hidrogenului se împart în *serii*, fiecare dintre ele corespunzînd tranziției dintre un nivel cu n dat și nivelele superioare. Pentru frecvența tranziției din spectrul optic se folosește formula lui Balmer generalizată

$$\nu = R(m^{-2} - n^{-2}), \qquad (5.IV)$$

unde $R = \dfrac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}$ este constanta lui Rydberg, egală cu 109 737,3 cm^{-1}.

În această expresie, pentru $m = 1$ corespunde seria lui Lyman în ultraviolet, cu lungimea de undă maximă 1 216 Å, respectiv energia 82 158 cm^{-1}; pentru $m = 2$, seria Balmer în vizibil ($\lambda = 6\,562$ Å) cu energia 15 234 cm^{-1}; pentru $m = 3$, seria Paschen în infraroşu ($\lambda = 18\,571$ Å) cu energia 5 331 cm^{-1}; pentru $m = 4$, seria Brackett; $m = 5$, seria Pfund în infraroşu îndepărtat etc.; n poate lua valori întregi începînd cu $(m + 1)$.

Pentru tranziţiile optice în atomul de hidrogen există o *regulă de selecţie*, prin care electronul poate efectua numai acele tranziţii pentru care

$$\Delta l = \pm 1;\ \Delta m_l = 0,\ \pm 1;\ \Delta m_s = 0. \tag{6.IV}$$

Tranziţiile care nu îndeplinesc această regulă nu sînt total interzise, dar au loc cu o probabilitate considerabil mai mică.

Ţinînd cont că o stare proprie a atomului este definită de setul de numere cuantice $(n\, l\, m_l\, s\, m_s)$, rezultă că pentru fiecare valoare n corespunde un mare număr de stări proprii cu aceeaşi energie, cu alte cuvinte stările proprii ale atomului sînt degenerate, gradul de degenerare al unui nivel n fiind

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2\,(2l + 1) = 2n^2. \tag{7.IV}$$

Degenerarea legată de diferite valori ale lui l se numeşte *degenerare orbitală*, cea legată de mărimea lui m_l se numeşte *degenerare spaţială*, iar cea datorită lui m_s *degenerare de spin*.

În descrierea atomului de hidrogen se mai întrebuinţează noţiunea de moment cinetic total al electronului $\vec{j}$ cu modulul $|\vec{j}| = \hbar\sqrt{j\,(j+1)}$ (unde j este numărul cuantic total) şi care se defineşte prin suma vectorială

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}. \tag{8.IV}$$

Numărul cuantic j poate primi numai valori întregi sau semiîntregi, diferind prin unitate, adică

$$j = l + s,\ \ l + s - 1, \ldots, |l - s| + 1,\ \ |l - s|. \tag{9.IV}$$

Analog cu m_l şi m_s se defineşte numărul cuantic magnetic m_j, care poate lua $2j + 1$ valori, $m_j = j,\ j - 1, \ldots, -j$.

În felul acesta, o stare proprie a electronului se poate defini cu ajutorul sistemului de numere $(n\, l\, j\, m_j)$.

În studiul atomilor cu mai mulţi electroni se lucrează în ipoteza simetriei sferice a norului electronic care înconjură nucleul (în aproximaţia de cîmp central) şi se presupune că electronii atomului interacţionează

slab între ei [82]. Şi în acest caz se poate folosi ecuaţia lui Schrödinger pentru fiecare electron, dar potenţialul $V(r)$ va ţine cont şi de sarcina spaţială negativă a norului electronic. Starea unui electron va putea fi caracterizată în cazul atomului cu mai mulţi electroni prin acelaşi set de numere cuantice $(n\, l\, m_l\, m_s)$, care diferă de cel din cazul atomului de hidrogen datorită schimbării lui $V(r)$. Sensul fizic al numerelor cuantice se păstrează cu excepţia lui n, care acum nu mai determină energia totală

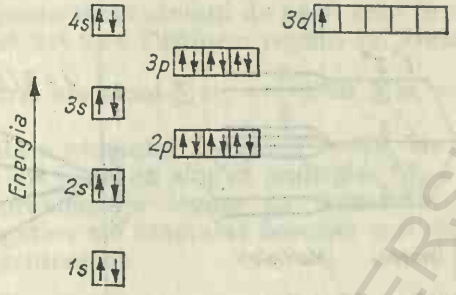


Fig. 2.IV

a stării proprii. Dacă se construieşte un tablou al tuturor stărilor proprii ale electronilor caracterizaţi prin numerele $(n\, l\, m_l)$, fiecare stare proprie fiind notată cu un pătrat, iar în interiorul acestora stările cu $m_s = \pm 1/2$ fiind trecute cu săgeţi $\uparrow$ şi $\downarrow$, se poate stabili uşor configuraţia energetică a electronilor diferiţilor atomi. Astfel, pentru atomul de scandiu ($Z = 21$), configuraţia electronică este dată în figura 2.IV. Aici fiecare săgeată indică o stare a unuia dintre electroni în atom. Construcţia configuraţiei se analizează respectînd *principiul lui Pauli*, care stabileşte că doi electroni nu se pot găsi simultan în aceeaşi stare proprie (adică să posede acelaşi set de numere $(n\, l\, m_l\, m_s)$. În acest fel, configuraţia electronică a atomului de scandiu se poate scrie sub forma

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^1\ 4s^2,$$

unde indicele superior indică numărul de electroni care se găsesc pe nivelul l respectiv.

În primă aproximaţie, totalitatea stărilor proprii ale electronilor care intră în compunerea atomului formează stările proprii ale atomului în întregime. Pentru întreg învelişul electronic se poate asocia, la fel ca pentru un singur electron, un moment cinetic orbital total $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ şi unul de spin $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$, astfel că numerele cuantice L şi S pot caracteriza stările proprii ale atomului întreg. O astfel de descriere pentru atom poartă numele de cuplaj Russel-Saunders sau cuplaj LS şi se referă în special la elementele uşoare. Se poate introduce de asemenea momentul

cinetic total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ şi, conform cuplajului Russel-Saunders, starea proprie a unui atom se va descrie prin setul de numere $(L\ S\ J\ M_J)$, unde M_J poate lua valorile $M_J = J, J-1, \ldots, -J$. În cazul atomului întreg, diferitele valori ale lui L nu mai sînt determinate de numărul cuantic N, care aici nu mai apare, ci prin alte consideraţii.

În aproximaţia cîmpului central şi calculînd interacţiunile din atom, cu ajutorul teoriei perturbaţiei se pot găsi stările proprii ale atomilor.

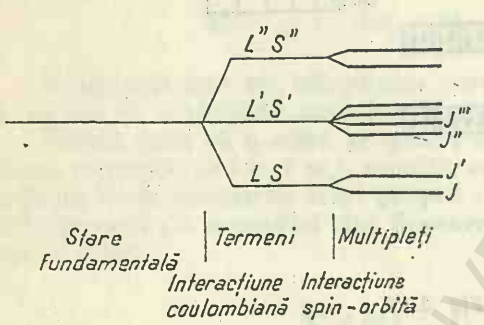


Fig. 3.IV

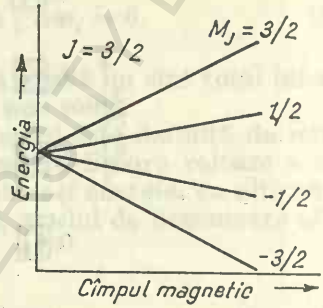


Fig. 4.IV

Astfel, sub influenţa părţii asimetrice în interacţiunea coulombiană dintre electroni, degenerarea energetică a stărilor proprii, corespunzătoare diferitelor dispuneri în cadrul aceleiaşi configuraţii este parţial ridicată, cu alte cuvinte stările proprii se despică într-o serie de nivele energetice denumite *termeni*, cu valori bine precizate L şi S. Diferenţa de energie a termenilor vecini este relativ mare, $10 - 20\,000\ cm^{-1}$, şi corespund frecvenţelor optice de tranziţie. Fiecărui termen îi corespund cîteva stări proprii degenerate, determinate de diferitele valori J. Luînd în considerare unele interacţiuni magnetice dintre electroni în interiorul atomului (interacţiuni spin-orbită sau interacţiuni LS), termenii se vor despica, la rîndul lor, în *multipleţi*, caracterizaţi de valori distincte J (fig. 3.IV), distanţate mult mai puţin faţă de cazul termenilor.

Analog cu notaţiile folosite pentru valorile lui l, în cazul numărului cuantic $L = 0, 1, 2, 3, 4$ se folosesc notaţiile $S, P, D, F, S, \ldots$. Un termen se notează cu o literă majusculă (valoarea lui L), căreia i se adaugă un indice în stînga sus (valoarea $2S + 1$), iar pentru indicarea multipletului se adaugă în dreapta jos un indice care reprezintă valoarea lui J. Astfel $^2D_{3/2}$ corespunde multipletului $L = 2$, $S = 1/2$, $J = 3/2$.

Repartizarea electronilor atomului în starea fundamentală pe pături se face atît conform principiului lui Pauli, cît şi prin respectarea unor reguli semiempirice, denumite *regulile lui Hund*, în care se arată că:

— suma numerelor m_s într-o pătură electronică dată trebuie să fie maximă;

— suma numerelor m_l de asemenea trebuie să fie maximă în pătura respectivă.

De aici mai rezultă că, dacă o pătură este ocupată mai puțin de jumătate, atunci, conform ultimei reguli Hund, cea mai mică valoare J corespunde celei mai mici energii și despicarea de multiplet se numește regulată. Dacă, în schimb, pătura este umplută mai mult de jumătate, atunci cea mai mică energie corespunde celei mai mari valori J, iar despicarea se numește inversă.

Ca exemplu poate servi atomul de azot, care în stare fundamentală are configurația $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$. Conform regulii lui Hund, pentru învelișul incomplet $2p$ cu trei electroni $\sum m_s = \frac{3}{2}$, iar $\sum m_l = 0$, astfel că pentru starea fundamentală a atomului $L = 0$, $S = 3/2$, iar $J = 3/2$. Termenul fundamental va fi $4S$ și cu un singur multiplet $^4S_{3/2}$.

Rezolvarea problemelor legate de tranzițiile energetice posibile între nivelele energetice ale atomului descrise mai sus constituie sarcina principală a spectroscopiei.

1.1.1. Despicarea Zeeman și despicarea Stark a nivelelor energetice ale atomului

Se poate constata ușor că fiecare multiplet este, la rîndul său, de $2J + 1$ ori degenerat după valorile lui M_J. Această degenerare poate fi ridicată cu ajutorul unui cîmp magnetic exterior și poartă numele de *efect Zeeman*, iar nivelele energetice obținute sînt *nivele Zeeman*. Energia acestor nivele este proporțională cu cîmpul magnetic exterior. Grafic, despicarea unui multiplet caracterizat de o valoare J, de exemplu 3/2, este dată în figura 4.IV. Aici fiecare nivel energetic corespunde la o stare proprie a atomului ($L\ S\ J\ M_J$).

Tranzițiile energetice care pot avea loc între subnivelele Zeeman se situează în domeniul undelor cu frecvență ultraînaltă (10^3 MHz). Ca și în cazul spectrului optic, tranzițiile sînt dominate de regula de selecție $\Delta M_J = \pm 1$. Tranzițiile cu $\Delta M_J > 1$ se numesc interzise și au o probabilitate mult mai mică. Tranzițiile permise ($\Delta M_J = 1$) sînt induse de componenta magnetică a undei electromagnetice, care este perpendiculară pe cîmpul magnetic static ce produce despicarea Zeeman.

O ridicare parțială a degenerării orbitale a nivelelor energetice poate avea loc și sub influența cîmpului electric, cunoscută sub denumirea de *efect Stark*, observat în special în cazul corpului solid, unde cîmpul electric cristalin are valori apreciabile. Acest fapt face ca proprietățile magnetice ale atomilor în corpul solid să se deosebească esențial de proprietățile magnetice ale acelorași atomi în stare liberă.

Spectrul energetic al ionului Nd^{3+}, cu termenul fundamental ^4I, care substituie ionul La^{3+} în rețeaua $LaCl_3$, este prezentat în figura

5.IV, unde sînt indicate și distanțele dintre nivele (valorile despicărilor în cm^{-1}). Multipleții sînt despicați prin efect Stark în $J + 1/2$ subnivele, acestea, la rîndul lor, fiind despicate prin efect Zeeman.

În cazul nucleelor care posedă un moment cinetic de spin nuclear I diferit de zero, interacțiunea dintre nucleu și electroni (interacțiunea hiperfină sau interacțiunea SI) duce la o despicare hiperfină a nivelelor energe-

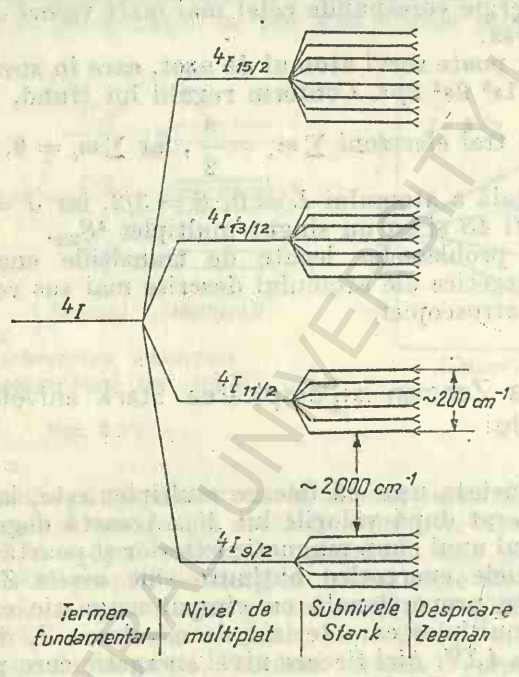


Fig. 5.IV

tice ($L\ S\ J\ M_J$), despicare care în general este mult mai mică decît despicările dintre nivelele distincte $L\ S\ J\ M_J$. Frecvențele de tranziție între nivelele hiperfine cuprind un domeniu larg, începînd cu oscilațiile de audiofrecvență și sfîrșind cu diapazonul de microunde.

În mod analog efectului Zeeman atomic, poate avea loc o despicare Zeeman a nivelelor energetice nucleare (caracterizate prin numărul cuantic I) ale nucleelor cu $I \neq 0$, care se găsesc în cîmp magnetic exterior, numărul nivelelor rezultate fiind $2I + 1$ și caracterizate de numărul cuantic magnetic m_I. Și în acest caz despicările sînt direct proporționale cu cîmpul magnetic exterior aplicat, tranzițiile dintre aceste nivele fiind dominate de regula de selecție $\Delta m_I = \pm 1$.

Posibilitatea interacțiunii în cadrul atomului sau dintre atom și cîmpul exterior nu se limitează aici, diversitatea efectelor fiind mult mai mare : interacțiuni electrice de cvadripol, interacțiuni dipolare etc.

Un caz deosebit de interacţiuni şi foarte important apare atunci cînd atomii izolaţi se apropie atît de mult unii de alţii, încît generează starea condensată, solidă, deci cînd se formează cristalul. Acesta este un caz foarte complicat de interacţiune şi este rezolvat doar calitativ.

1.2. *Structura zonală a corpului solid*

Una dintre problemele fundamentale ale fizicii moderne constă în explicarea proprietăţilor macroscopice ale corpurilor solide observate experimental prin prisma teoriei cuantice a atomilor ce le compun. Evident, problema se poate considera rezolvată atunci cînd, pornind de la compoziţia substanţei date, prin metodele proprii fizicii teoretice se pot calcula şi prevedea atît caracteristicile fundamentale, cît şi comportarea lor în condiţii exterioare schimbate. Principial, acest lucru este posibil, dar în practică se ajunge la dificultăţi de ordin matematic care sînt insolubile pentru cazurile reale de interacţiuni. Din această cauză se lucrează cu modele idealizate, simplificate la maximum. În acest sens, atenţia se îndreaptă spre acele aspecte ale structurii corpului solid pentru care metodele aproximative de calcul sînt satisfăcătoare. În particular, studiul spectrului energetic electronic al corpului solid permite să prevedem dacă un corp dat va avea caracteristici metalice, dielectrice sau semiconductoare.

Cînd se examinează spectrul energetic al electronilor în corpul solid, se presupune, aşa cum s-a precizat chiar la începutul lucrării, că electronii şi nucleele se pot considera relativ independente (influenţa mişcării nucleelor asupra electronilor fiind neesenţială). Această aproximaţie în toată teoria electronică a corpului solid se consideră fundamentală, deşi se cunosc cazuri cînd nu este potrivită (în cazul fenomenelor de supraconductibilitate). Este foarte dificil de luat în considerare chiar şi interacţiunea electron-electron. Din această cauză, aproximaţia se reduce la a considera numai mişcarea unui singur electron într-o reţea periodică infinită (aproximaţia unielectronică). Ansamblul electronilor în acest caz se ia ca un sistem de particule Fermi fără interacţiune într-un cîmp potenţial periodic.

Cu tot caracterul lui aproximativ, un asemenea model teoretic descrie destul de bine comportarea multor sisteme reale, în unele cazuri obţinîndu-se chiar rezultate cantitative satisfăcătoare [2].

1.2.1. Electronul în cristalul ideal

Dacă nu se iau în considerare procesele în care intervin transformările nucleare, efectele relativiste, spinul electronic sau nuclear în corpul solid, atunci stările staţionare ale sistemului sînt descrise de ecuaţia lui Schrödinger

$$\mathcal{H}\psi = E\psi, \qquad (10.IV)$$

unde hamiltonianul pentru întregul sistem de electroni şi nuclee are expresia

$$\mathscr{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla^2_{r_i} - \frac{\hbar^2}{2}\sum_J \frac{1}{M_J}\nabla^2_{R_J} + V(r, R), \qquad (11.IV)$$

energia potenţială a interacţiunii coulombiene fiind de forma

$$V(r, R) = \sum_{J<K}\frac{Z_J Z_K e^2}{R_{JK}} + \sum_{i<k}\frac{e^2}{r_{ik}} - \sum_{iJ}\frac{Z_J e^2}{r_{iJ}}, \qquad (12.IV)$$

în care m este masa electronului, M_J masa nucleului J, $\vec{r_i}$ şi $\vec{R_J}$ razele vectoare ale electronului i şi nucleului J, R_{JK}, r_{ik} şi r_{iJ} distanţele dintre nucleele şi electronii corespunzători, Z_J şi Z_K numerele atomice ale nucleelor J şi K.

Spectrul valorilor proprii E are, în general, un caracter complicat, fiind format din benzi de energie permise care alternează cu benzile de energie interzise.

Întrucît comportarea sistemului fizic considerat este descrisă de funcţia de undă, atunci soluţia ecuaţiei (10.IV) ar lămuri toate problemele referitoare la tipul de reţea cristalină, la tipul de legături, la comportarea electrică sau magnetică a corpului format din ansamblul de nuclee şi de electroni.

Rezolvarea unei asemenea probleme matematic este imposibil, pentru că numărul variabilelor este enorm; într-un atom gram dintr-un element intră $N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ atomi, prin urmare tot atît de multe variabile în ecuaţia (10.IV), după cum se poate vedea din (11.IV) şi (12.IV). În ultimă instanţă, chiar dacă s-ar putea găsi soluţia ecuaţiei, ea ar conţine un număr tot aşa de mare de parametri şi deci ar fi imposibil de utilizat în practică, aşadar efortul ar fi inutil. De aici rezultă clar necesitatea simplificării problemei şi a adoptării unei aproximaţii.

De la început, faţă de mişcarea electronilor, nucleele pot fi considerate imobile (aproximaţia adiabatică), şi în expresia (11.IV) se poate neglija termenul $-\frac{\hbar^2}{2}\sum_J \frac{1}{M_J}\nabla^2_{R_J}$. În acest caz, funcţia de undă φ a electronului care se mişcă în cîmpul coulombian al nucleelor imobile, satisface ecuaţia

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i[\nabla^2_{r_i}\varphi + V(r, R)\varphi = \mathscr{E}\varphi. \qquad (13.IV)$$

De această dată, $\vec{R_J}$ nu mai reprezintă variabile ale ecuaţiei diferenţiale, ci parametri, care definesc energia potenţială a nucleelor şi deci $\varphi(r, R)$ şi $\mathscr{E}(R)$ depind de R numai ca de un parametru.

Reprezentînd aproximativ funcţia de undă globală a sistemului de electroni şi de nuclee sub forma

$$\psi(r, R) = \Phi(R) \cdot \varphi(r, R), \tag{14.IV}$$

unde $\Phi(R)$ este funcţia de undă care descrie mişcarea nucleelor în cîmpul mediu al electronilor şi după înlocuire în (10.IV) (cum se procedează în [6]), se ajunge la ecuaţia diferenţială

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_J \frac{1}{M_J} \nabla^2_{R_J} \Phi + \mathcal{E}(R)\Phi = \mathcal{E}\Phi. \tag{15.IV}$$

Se vede în felul acesta că problema cuantică exactă a mişcării ansamblului de electroni şi de nuclee în corpul solid în aproximaţia adiabatică se împarte în două probleme aproximative mai simple. Prima este mişcarea electronilor în cîmpul nucleelor imobile (13.IV), iar a doua este mişcarea nucleelor în cîmpul mediu creat de către electroni $\mathcal{E}(R)$.

Cu toate acestea, chiar mişcarea ansamblului de electroni în cristal (în cîmpul nucleelor imobile) este o problemă complicată şi necesită o nouă aproximaţie. O metodă eficace este aceea care reduce problema multielectronică la problema unielectronică, şi anume metoda *Hartree-Fock*.

Considerînd sistemul format din N electroni care interacţionează între ei în cîmpul nucleelor imobile, ecuaţia lui Schrödinger pentru stările staţionare ale sistemului are forma

$$\mathcal{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N) = \mathcal{E}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N), \tag{16.IV}$$

unde

$$\mathcal{H} = \sum_i^{1,N} \mathcal{H}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{1,N} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad \mathcal{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\vec{r}_i), \tag{17. IV}$$

în care $V(\vec{r}_i)$ este energia potenţială a electronului i în cîmpul nucleelor.

Metoda Hartree-Fock se bazează pe ideea înlocuirii în hamiltonianul $\mathcal{H}$ a energiei potenţiale de interacţiune a electronilor printr-un cîmp efectiv exterior oarecare $U_{ef}(\vec{r})$, în care se mişcă fiecare electron independent de ceilalţi. Cîmpul efectiv trebuie să reprezinte acţiunea mediată asupra unui electron a tuturor celorlalţi electroni. În felul acesta, hamiltonianul devine

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \mathcal{H}_i', \tag{18.IV}$$

în care

$$\mathcal{H}_i' = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) + U_{ef}(\vec{r}_i). \tag{19.IV}$$

Pe baza acestor considerații, soluția ecuației (16.IV) va avea forma

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N) = \psi_{n_1}(\vec{r}_1)\cdot\psi_{n_2}(\vec{r}_2)\ldots\psi_{n_N}(\vec{r}_N). \tag{20.IV}$$

Indicii n_i afectați funcțiilor de undă unielectronice desemnează cele trei numere cuantice, care caracterizează starea electronului i, definită de ecuația

$$\mathcal{H}_i'\,\psi_{n_i}(\vec{r}_i) = \mathcal{E}_{n_i}\psi_{n_i}(\vec{r}_i). \tag{21.IV}$$

În felul acesta, energia totală a sistemului este dată de relația

$$\mathcal{E} < \sum_{i=1}^{N} \mathcal{E}_{n_i}. \tag{22.IV}$$

Pentru descrierea completă a stării sistemului și ținînd cont de principiul lui Pauli, pe lîngă coordonatele spațiale x_i, y_i, z_i, mai trebuie introduse coordonatele de spin $\vec{\sigma}_i$ și, corelat cu aceasta, funcția de spin $\chi_\alpha(\sigma_i)$, unde α este indicele ce caracterizează starea cuantică de spin. Dacă nu se ia în considerare și interacțiunea momentului magnetic a electronului cu cîmpul magnetic creat de mișcarea s-a orbitală, atunci funcția de undă unielectronică completă a electronului f, aflat în starea cuantică (n_i, α), este dată de

$$\varphi_i(f) = \psi_{n_i}(\vec{r}_f)\chi_\alpha(\vec{\sigma}_f). \tag{23.IV}$$

Indicele i asociat funcției φ_i desemnează starea cuantică (n_i, α) adică ansamblul a patru numere cuantice, iar numărul f marchează ansamblul celor patru coordonate ale electronului $f(x_f, y_f, z_f, \sigma_f)$.

În conformitate cu considerațiile de mai sus, funcția de undă în cazul celor N electroni este antisimetrică, de forma

$$\Phi(1, 2, \ldots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \varphi_1(1)\varphi_1(2)\ldots\varphi_1(N) \\ \varphi_2(1)\varphi_2(2)\ldots\varphi_2(N) \\ \ldots\ldots\ldots \\ \varphi_N(1)\varphi_N(2)\ldots\varphi_N(N) \end{vmatrix}, \tag{24.IV}$$

și satisface principiul lui Pauli, adică $\Phi(1, 2, \ldots, N) = -\Phi(2, 1, \ldots, N)$,

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

iar dacă $\varphi_i = \varphi_j$, atunci $\Phi = 0$. Factorul $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ asigură normarea funcției Φ.

Utilizînd în hamiltonianul exact (17.IV) funcția de undă (24.IV), se poate obține energia totală a sistemului de N electroni:

$$\mathcal{E} = \int \Phi^* \mathcal{H} \Phi \, d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_N = \sum_{i}^{1,N} \int \varphi_i^*(1) \mathcal{H}_1 \varphi_i(1) d\tau_1 + \tag{25.IV}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{1,N} \int |\varphi_i(1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\varphi_j(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{1,N} \int \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(2) \varphi_j^*(2) d\tau_1 d\tau_2 .$$

Întrucît operatorii care figurează în membrul doi al acestei relații nu depind de variabila de spin σ_i, însumarea pe această variabilă se poate face independent de integrarea după coordonate și datorită proprietății de ortogonalitate în cazul a două funcții φ_i cu același indice, rezultatul este egal cu 1. Pentru integralele din ultima sumă (25.IV), rezultatul este egal cu 1 numai cînd însumarea se face pe electroni cu spinii paraleli. Prin urmare, (25.IV) devine

$$\mathcal{E} = \sum_{i}^{1,N} \int \psi_{n_i}^*(\vec{r}_1) \mathcal{H}_1 \psi_{n_i}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,N} \int |\psi_{n_i}(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_{n_j}(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 -$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,N} \psi_{n_i}^*(\vec{r}_1) \psi_{n_j}(\vec{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_{n_i}(\vec{r}_2) \psi_{n_j}^*(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 . \tag{26.IV}$$

În această expresie, pentru motivul că funcțiile ψ_{n_i} nu sînt funcții proprii ale hamiltonianului $\mathcal{H}_1$, prima sumă nu reprezintă energia electronilor care nu interacționează.

Integrala de sub a doua sumă se numește integrala coulombiană și reprezintă energia electrostatică de interacțiune a două sarcini. Integrala de sub ultima sumă nu are un corespondent clasic și se numește integrala de schimb.

Alegerea funcțiilor de undă $\psi_{n_i}(\vec{r})$ se face de așa manieră, încît energia (26.IV) să fie minimă, utilizînd metoda variațională și a multiplicatorilor lui Lagrange. În felul acesta, ecuația care definește funcțiile de undă ψ_{n_i} are forma

$$\mathcal{H}_1 \psi_{n_i}(\vec{r}_1) + \left[\sum_j \int \frac{e^2 |\psi_{n_j}(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2 \right] \psi_{n_i}(\vec{r}_1) -$$

$$- \sum_j \int \frac{e^2 \psi_{n_i}(\vec{r}_2) \psi_{n_j}^*(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 \psi_{n_j}(\vec{r}_1) - \mathcal{E}_{n_i} \psi_{n_i}(\vec{r}_1) = 0 \tag{27.IV}$$

$(i = 1, 2, \ldots)$.

În această ecuație, $\mathcal{E}_{n_i}$ este un multiplicator Lagrange nedeterminat, care joacă rolul valorii proprii a energiei stării unielectronice. Scriind puțin altfel a doua sumă din (27.IV), ecuația primește forma

$$\left[\mathcal{H}_1 + \sum_j \int \frac{e^2 |\psi_{n_j}(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} \mathrm{d}\vec{r}_2 - \right.$$

$$\left. - \sum_j \frac{\psi_{n_j}(\vec{r}_1)}{\psi_{n_i}(\vec{r}_1)} \int \frac{e^2 \psi_{n_i}(\vec{r}_2)\, \psi^*_{n_j}(\vec{r}_2)\, \mathrm{d}\vec{r}_2}{\vec{r}_{12}} \right] \psi_{n_i}(\vec{r}_1) = \mathcal{E}_{n_i} \psi_{n_i}(\vec{r}_1). \qquad (28.IV)$$

Comparînd ecuația (28.IV) cu (21.IV) și ținînd cont de (19.IV), se vede că

$$U_{ef}(\vec{r}_1) = \sum_j \int \frac{e^2 |\psi_{n_j}(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} \mathrm{d}\vec{r}_2 -$$

$$- \sum_j \frac{\psi_{n_j}(\vec{r}_1)}{\psi_{n_i}(\vec{r}_1)} \int \frac{e^{2*} \psi_{n_i}(\vec{r}_2)\, \psi^*_{n_j}(\vec{r}_2)}{r_{12}} \mathrm{d}\vec{r}_2, \qquad (29.IV)$$

unde în a doua sumă însumarea se face după electronii cu spinii paraleli spinului electronului în starea n_i. Relația (28.IV) se numește ecuația cîmpului seflconsistent al lui Hartree-Fock.

Întrucît $U_{ef}(\vec{r}_1)$ depinde de funcțiile necunoscute ψ_{n_i}, ecuația (28.IV) reprezintă un sistem de ecuații integro-diferențiale neliniare [6].

Este de subliniat faptul că în virtutea neliniarității sistemului de ecuații (28.IV) nu mai există siguranța că soluțiile selfconsistente determinate printr-un procedeu oarecare sînt unice și, prin urmare, sînt cele care se realizează în natură. Și atunci se pune problema alegerii celei mai potrivite a funcțiilor de undă unielectronice ψ_{n_i}.

Există, bineînțeles mai multe procedee de alegere a funcțiilor de undă în funcție de scopul urmărit și, evident, alegerea atrage după sine și anumite neajunsuri, care o fac inaplicabilă în alte cazuri. Așa se cunosc metodele Heitler-London, Heitler-London-Heisenberg, Vonsovski-Șubin, Hund-Mullikan și Bloch. Pentru problema pe care o vom urmări în continuare, vom descrie procedeul lui Bloch.

1.2.1.1. *Aproximația electronilor slab legați.* Afirmăm fără a mai expune demonstrația că funcțiile de undă unielectronice de tip Bloch au forma

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r})\, e^{i\vec{k}\vec{r}} \qquad (30.IV)$$

unde $\vec{k}$ este vectorul de undă, iar $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ o funcție periodică care posedă periodicitatea rețelei cristaline tridimensionale, reprezintă una dintre soluțiile posibile ale ecuației Hartree-Fock (28.IV). De asemenea se mai poate arăta că funcțiile de tip Bloch reprezintă o bună aproximație atît pentru cazul electronului „suplimentar" în cristalul cu pături electronice complete, cît și în cazul electronilor de conductibilitate în metale.

Factorii care intră în expresia (30.IV) sînt periodici, însă perioadele lor sînt diferite, și anume perioada factorului exponențial este mai mare decît perioada a a amplitudinii $u(r)$. În acest sens este de observat faptul că două funcții $\psi(x)$ corespunzătoare la două valori diferite ale vectorului de undă $\vec{k'}$ și $\vec{k''} = \vec{k'} + 2\pi\vec{b}$ sînt echivalente din punct de vedere fizic. Prin urmare, toate mărimile fizice care depind de $\vec{k}$ sînt periodice în spațiu și au perioadele vectorilor de bază din spațiul invers $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ și $\vec{b}_3$ [83].

Într-adevăr, se poate scrie

$$\psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) = u(\vec{r})\, e^{i\vec{k}'\vec{r}},$$

$$\psi_{\vec{k}''}(\vec{r}) = u(\vec{r})\, e^{i\vec{k}''\vec{r}} = u(\vec{r})\, e^{i\vec{k}'\vec{r}} e^{i2\pi\vec{b}\vec{r}} = v(\vec{r})\, e^{i\vec{k}'\vec{r}}, \qquad (31.IV)$$

unde

$$v(\vec{r}) = u(\vec{r})\, e^{i2\pi\vec{b}\vec{r}}.$$

Cum însă $v(\vec{r} + \vec{a}_n) = u(\vec{r} + \vec{a}_n)\, e^{2\pi i\vec{b}(\vec{r}+\vec{a}_n)} = u(\vec{r})\, e^{2\pi i\vec{b}\vec{r}} = v(\vec{r})$, rezultă că funcția $v(\vec{r})$ are perioada rețelei, dacă $\vec{a}_n$ este vectorul rețelei directe. Înseamnă că funcția $\psi_{\vec{k}''}(\vec{r})$ face parte din familia funcțiilor $\psi_{\vec{k}'}(\vec{r})$, care se obține dînd amplitudinii $u(\vec{r})$ toate expresiile periodice posibile compatibile cu ecuația lui Schrödinger și menținînd $\vec{k}'$ constant. Evident, printre aceste expresii se găsește și $v(\vec{r})$. Prin urmare, se poate impune lui $\vec{k}$ restricția

$$-\pi \leqslant \vec{k}\vec{a}_i \leqslant \pi \qquad (i = 1, 2, 3), \qquad (32.IV)$$

unde a_i sînt vectorii de bază ai rețelei directe. În cazul unui cristal cubic (32.IV) se scrie

$$-\frac{\pi}{a} \leqslant k \leqslant \frac{\pi}{a}. \qquad (33.IV)$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă vectorul $\vec{k}$ variază numai în limitele (32.IV), atunci se numeşte *vector de undă redus*, iar domeniul corespunzător variaţiei lui în spaţiul $\vec{k}$ se numeşte *prima zonă Brillouin*. Nu este greu de văzut că perioada exponenţialei $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ este $\left|\frac{2\pi}{k}\right| > 2a$, adică mai mare decît perioada amplitudinii $u(\vec{r})$. Această situaţie dă funcţiilor de undă $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ un aspect mai diferit decît cel al undelor modulate obişnuite. Aşa cum se poate vedea

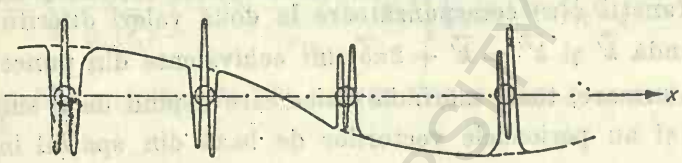


Fig. 6.IV

în figura 6.IV, în dreptul atomilor funcţia are fluctuaţii mari, iar între atomi ea este practic constantă.

Numărului k i se impune încă o restricţie de natură fizică artificială, *condiţia de ciclicitate*, prin care se cere ca spectrul să fie discret, cu toate că nimic nu poate exclude din datele problemei şi celelalte valori ale lui k. Eroarea comisă este mică şi deci condiţia se poate folosi. În felul acesta, k joacă rolul unui număr cuantic care separă între ele diferitele stări staţionare şi, dacă el ar putea lua orice valoare, aşa cum rezultă din (33.IV), energia electronului ar avea un spectru continuu. Spectrul poate fi discret dacă se impune ca funcţia $\psi_k(x)$ să se reproducă atunci cînd deplasarea se face în lungul lanţului de atomi cu un număr mare N de intervale a. Aşadar, $\psi_k(x) = \psi_k(x + Na)$, deci $e^{ikx} = e^{ik(x+Na)}$, dacă se ia în considerare periodicitatea lui $u(x)$. Cum $e^{ikNa} = 1$, $kNa = 2\pi r$ ($r = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$). Ţinînd cont de (33.IV), pentru k se obţine final

$$k = r\frac{2\pi}{Na}\left[r = -\frac{N}{2}, -\left(\frac{N}{2}-1\right), \ldots, -1, 0, +1, \ldots, \left(\frac{N}{2}-1\right)\right], \tag{34.IV}$$

care este condiţia de ciclicitate. Se vede că prin această limitare, k nu poate lua decît un număr N de valori echidistante şi spectrul devine discret. Condiţia se menţine pentru un N finit oricît de mare, iar rezultatele sînt cu atît mai bune. Cînd $N \to \infty$, spectrul devine continuu. Odată precizat N, intervalul Na poartă numele de *domeniu fundamental* al cristalului, în care toate funcţiile de undă se presupun normate.

În vederea determinării spectrului energetic devenit discret, în modul indicat mai sus, în cazul electronilor slab legaţi se va adopta o cale apro-

ximativă, care evită calculele complicate. Într-adevăr, se va aproxima funcţia de undă $\psi_k(x)$ cu funcţia de undă corespunzătoare electronului liber e^{ikx}. Eroarea nefiind prea mare, problema revine la a accepta pentru energiile respective expresia $\langle W_k \rangle = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2 + U_{cf}$, unde U_{cf} este potenţialul selfconsistent mediu. Mişcarea electronului într-o reţea cristalină se poate reprezenta aproximativ printr-o undă plană e^{ikx} dacă propagarea undei nu este perturbată de potenţialul selfconsistent. În cazul lanţului de atomi considerat (cazul unidimensional), propagarea are loc numai pe direcţia şirului reticular, dar în două sensuri opuse. Unul dintre sensuri corespunde cu unda progresivă, iar sensul opus cu unda reflectată, cauzată de către o perturbare maximă. Reflexia are loc atunci cînd undele difuzate de doi atomi succesivi sînt în fază. Diferenţa de drum optic între cele două unde este $2a$ şi condiţia de fază conduce la relaţia (analogă cu relaţia Bragg)

$$2a = n\lambda, \quad n = 1, 2, \ldots \tag{35.IV}$$

Întrucît $\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}|}$, rezultă că perturbaţia este importantă îndeosebi pentru valorile $k = \pm\frac{\pi}{a}, \pm 2\frac{\pi}{a}, \pm 3\frac{\pi}{a}, \ldots$, pentru care se formează unde staţionare. Pe această bază se poate determina expresia undei perturbate, care constă din suprapunerea undei incidente peste unda reflectată, deci dintr-o undă staţionară, care se poate scrie

$$\psi_k(x) \cong \begin{cases} e^{ikx} \left(k \neq \pm\frac{\pi}{a}, \pm 2\frac{\pi}{a}, \ldots\right), \\ e^{ikx} \pm e^{-ikx} \left(k = \pm\frac{\pi}{a}, \pm 2\frac{\pi}{a}, \ldots\right). \end{cases} \tag{36.IV}$$

În concluzie se poate spune, în limitele unei anumite aproximaţii, că electronul se poate reprezenta printr-o undă plană progresivă, cu excepţia valorilor numărului de undă $k = \pm\frac{\pi}{a}, \pm 2\frac{\pi}{a}, \ldots$, cărora le corespund unde staţionare.

Pentru a calcula energia, mai întîi se face normarea funcției de undă $\psi_k(x)$ pe domeniul fundamental

$$\psi_k(x) = A\, e^{ikx}, \quad 1 = \int_0^{Na} |\psi_k|^2\, dx = |A|^2\, Na,$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{Na}}, \quad k \neq \pm\frac{\pi}{a}, \quad \pm 2\frac{\pi}{a}, \ldots \tag{37.IV}$$

$$\psi_k(x) = \begin{cases} \dfrac{A}{2}(e^{ikx} + e^{-ikx}) = A\cos kx, \\ \dfrac{A}{2i}(e^{ikx} - e^{-ikx}) = A\sin kx, \end{cases} \tag{38.IV}$$

$$1 = \int_0^{Na} |\psi_k|^2\, dx = |A|^2 \frac{Na}{2},$$

$$A = \sqrt{\frac{2}{Na}}, \quad k \neq \pm\frac{\pi}{a}, \pm 2\frac{\pi}{a}, \ldots$$

Avînd funcțiile de undă determinate, se poate determina valoarea medie a energiei:

$$\langle W_k \rangle = \int_0^{Na} \psi_k^*(x)\, \mathcal{H}\, \psi_k(x)\, dx, \quad \mathcal{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2}{dx^2} + U(x) \tag{39.IV}$$

și în consecință

$$\langle W_k \rangle = \int_0^{Na} \psi_k^*(x)\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2}{dx^2}\right)\psi_k(x)\, dx + \int_0^{Na} \psi_k^*(x)\, U(x)\, \psi_k(x)\, dx =$$

$$= -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\,\frac{2}{Na}\int_0^{Na} \cos kx \cdot \frac{d^2}{dx^2}(\cos kx)\, dx + \frac{2}{Na}\int_0^{Na} \cos^2 kx\, U(x)\, dx =$$

$$= \frac{h^2}{8\pi^2 m}\, k^2 + \frac{2}{Na}\int_0^{Na} \cos^2 kx\, U(x)\, dx. \tag{40.IV}$$

Trebuie precizat faptul că partea din energia medie determinată de termenul potențial $U(x)$ este afectată de termenul $\pm\frac{1}{2}U_r$. Termenul

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

U_r nu este altceva decît coeficientul Fourier al dezvoltării potențialului (calculul valorii medii pentru energia potențială se face folosind dezvoltarea în serie Fourier a lui $U(x)$). Final se obțin funcțiile de undă staționare și valorile proprii ale energiei [83]:

$$\psi_k(x) \cong \frac{1}{\sqrt{Na}} e^{ikx}, \quad <W_k> \cong \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2 + U_0, \quad k \neq \pm r\frac{\pi}{a} (r = 1, 2, \ldots),$$

$$\psi_k(x) \cong \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{Na}} \cos kx, & <W_k> \cong \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2 + U_0 + \frac{1}{2} U_r, \\ \sqrt{\frac{2}{Na}} \sin kx, & <W_k> \cong \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2 + U_0 - \frac{1}{2} U_r, \end{cases}$$

$$k = \pm r\frac{\pi}{a} (r = 1, 2, \ldots). \qquad (41.IV)$$

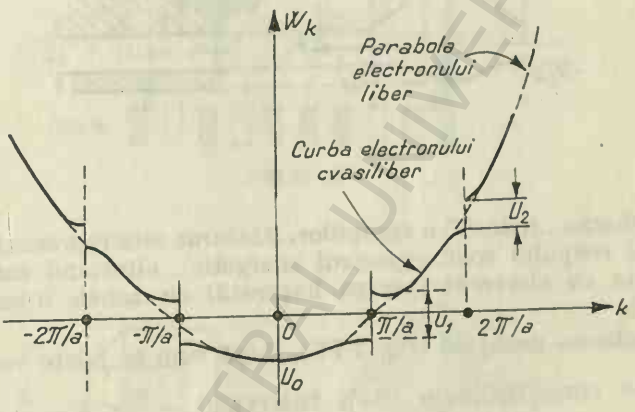


Fig. 7.IV

Reprezentarea grafică a energiei medii în funcție de numărul de undă k este redată în figura 7.IV. Curba trasată punctat (parabola) reprezintă energia electronului liber. Ea reprezintă o bună aproximație și pentru energia electronului aflat sub influența cîmpului selfconsistent (electron „cvasiliber"), cu excepția punctelor critice, în care $<W_k>$ are două valori posibile, diferind prin coeficientul Fourier $\pm U_r$ față de $\frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2 + U_0$. Curbele trasate plin reprezintă energia electronului cvasiliber. Pentru a interpreta corect curba de dependență a energiei medii în funcție de numărul de undă k, reamintim că acesta este supus restricției (34.IV), cu alte cuvinte spectrul energiei nu este riguros continuu, ci este format

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

din nivele discrete și foarte apropiate. În plus, valorile lui k mai sînt supuse condiției (33.IV). În felul acesta, fiecare punct al curbei din figura 7.IV trebuie deplasat paralel cu axa absciselor cu un număr întreg de $\frac{2\pi}{a}$ pînă cînd valoarea absolută a lui k va fi cuprinsă în intervalul $\left(-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}\right)$. Se obțin astfel curbele reprezentate în figura 8.IV, care

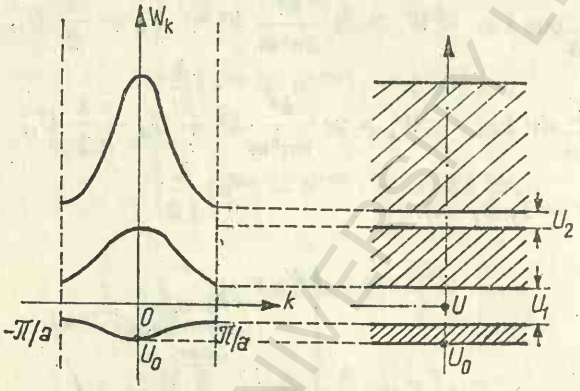


Fig. 8.IV

formează schema „redusă" a energiilor. Alăturat este reprezentat și modelul zonal al corpului solid (spectrul energetic), alternînd zonele permise a fi ocupate cu electroni (partea haşurată) cu zonele interzise (partea nehaşurată).

Din schema neredusă (fig. 7.IV), după cum se poate vedea, rezultă așa-numitele zone Brillouin [84]. Intervalul $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$ se numește, după cum s-a mai spus, *prima zonă Brillouin*; intervalele $-\frac{2\pi}{a} < k < -\frac{\pi}{a}$ și $\frac{\pi}{a} < k < \frac{2\pi}{a}$ formează împreună *a doua zonă Brillouin*, intervalele $-\frac{3\pi}{a} < k < -\frac{2\pi}{a}$ și $\frac{2\pi}{a} < k < \frac{3\pi}{a}$ *a treia zonă Brillouin*.

Generalizarea acestor rezultate se face ușor la cazul bi- și tridimensional. În figura 9.IV sînt reprezentate primele zece zone Brillouin în cazul bidimensional. În cazul tridimensional sînt redate pentru un cristal cubic (simplu) primele patru zone Brillouin în figura 10.IV. Se vede că prima zonă reprezintă un cub cu centrul în origine, cu fețele paralele cu

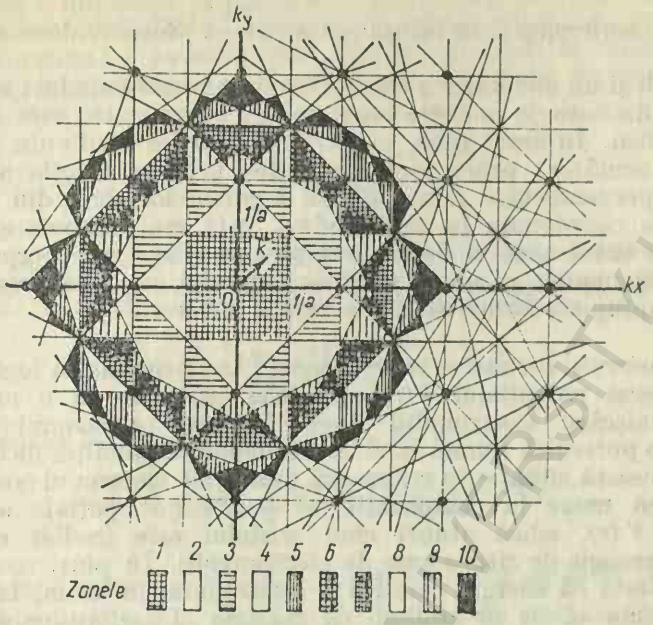


Fig. 9.IV

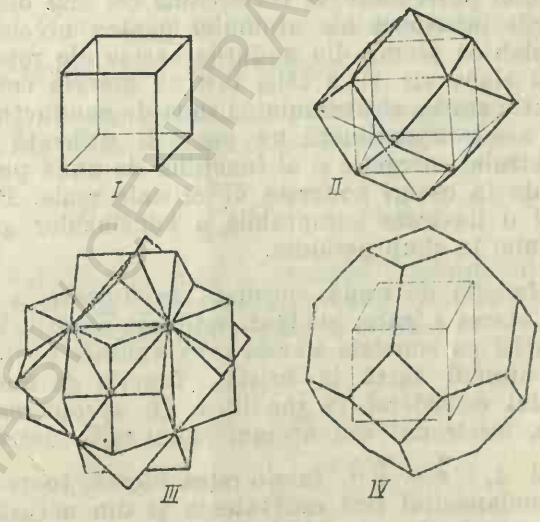


Fig. 10.IV

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

planele de coordonate și cu latura egală cu $\frac{2\pi}{a}$. Zona a doua este cuprinsă între cub și un dodecaedru romboidal circumscris cubului; zonele următoare sînt limitate de poliedre regulate mai complicate, care se înfășoară unul pe altul. În acest mod, construcția zonelor Brillouin se face prin procedeul următor: prima zonă se obține prin intersecția a șase plane care trec perpendicular prin mijlocul segmentelor duse din originea sistemului de coordonate la șase noduri, cele mai apropiate, ale rețelei inverse. În cazul zonei a doua douăsprezece plane taie perpendicular și în mijloc segmentele ce unesc originea reperului cu douăsprezece noduri, cele mai apropiate următoare, ale rețelei inverse.

1.2.1.2. *Aproximația electronilor puternic legați.* În aproximația legăturii slabe s-a considerat potențialul $V(r)$ al rețelei cristaline ca o mică perturbație a mișcării electronului liber. Mișcarea electronului suferă o perturbație puternică numai cînd este îndeplinită condiția de interferență (35.IV). Această situație se realizează doar cînd electronul posedă o energie cinetică mare în comparație cu oscilațiile spațiale ale energiei potențiale $V(r)$, adică atunci cînd cristalul este iradiat cu electroni ce posedă energie de cîteva sute de electronvolți. În plus, teorema virialului stabilește că energia cinetică a electronului în atom, moleculă sau cristal trebuie să fie de ordinul de mărime al oscilațiilor energiei sale potențiale și deci aproximația legăturii slabe nu este aplicabilă în cazul electronului în cristal. Problema trebuie privită deci din alt punct de vedere. Se poate considera că, atunci cînd se formează cristalul, starea electronului în atomul izolat se modifică foarte puțin. Bineînțeles că aproximația electronului puternic legat corespunde cel mai bine pentru electronii din păturile interioare ale atomului pentru nivelele adînci, care interacționează slab cu atomii din nodurile vecine ale rețelei. Atît aproximația legăturii slabe cît și a celei tari nu descriu corect din punct de vedere cantitativ starea electronului în zona de conducție a cristalului. Nici una dintre aceste aproximații nu poate fi utilizată pentru calcul cantitativ al spectrului energetic și al funcțiilor de undă pentru electronii de conductibilitate în cazuri concrete de cristale reale. Pe această cale se obține numai o ilustrare acceptabilă a concluziilor generale asupra mișcării electronului în cîmp periodic.

Fie $\psi_0(\vec{r})$ funcția de undă, normată la unitate, a electronului în atomul izolat în starea s, care, evident, satisface ecuația lui Schrödinger pentru un potențial cu simetrie sferică $U(r)$, valorile proprii ale energiei fiind $\mathcal{E}_0$. Cînd atomul intră în cristal, funcția de undă care descrie starea electronului considerat se modifică. În apropierea nodului n al rețelei cristaline, electronul din atomul izolat este descris cu ajutorul funcției de undă $\psi_0(|\vec{r} - \vec{a}_n|)$. Într-o rețea ideală, toate cele N noduri din domeniul fundamental sînt echivalente și din această cauză starea electronului cu energia $\mathcal{E}_0$ este degenerată de N ori (fără degenerarea

de spin). Sub influența interacțiunii electronului cu toți ionii rețelei, degenerarea se ridică (total sau parțial), adică nivelul de energie $\mathcal{E}_0$ se despică și formează o bandă (zona). Funcția de undă în aproximația de ordinul zero se construiește ca o combinație liniară din funcțiile de undă degenerate:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n c_n \psi_0(|\vec{r} - \vec{a}_n|), \tag{42.IV}$$

coeficienții c_n putînd fi determinați. Se poate însă impune ca funcția de undă să fie de tip Bloch, ceea ce revine la a scrie $c_n = e^{i\vec{k}\vec{a}_n}$, adică

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \psi_0(|\vec{r} - \vec{a}_n|), \tag{43.IV}$$

care mai poate fi scrisă și sub forma

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum_n e^{i\vec{k}(\vec{a}_n - \vec{r})} \psi_0(|\vec{r} - \vec{a}_n|). \tag{44.IV}$$

Se poate arăta simplu că factorul $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ este periodic la fel ca factorul modulator Bloch $u_k(\vec{r})$. Așadar, funcția de undă aleasă sub forma (42.IV) satisface cerința simetriei de translație. În plus, prin caracterul variației exponențiale, în dreptul nodului n ea scade rapid și deci funcția de undă a electronului în cristal se poate scrie aproximativ sub forma

$$\psi(\vec{r}) \cong \text{const.}\ \psi_0(|\vec{r} - \vec{a}_n|), \tag{45.IV}$$

adică la fel ca funcția atomică a nodului n.

Dacă $U_{ef}(\vec{r})$ este potențialul periodic selfconsistent, atunci funcția de undă unielectronică exactă satisface ecuația

$$\mathcal{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U_{ef}(\vec{r})\psi = \mathcal{E}\psi, \tag{46.IV}$$

unde $\mathcal{E}$ este valoarea proprie a energiei electronului care se mișcă în cristal. Înmulțind la stînga ecuației (46.IV) cu ψ^* și integrînd pe tot domeniul fundamental al cristalului, se obține

$$\mathcal{E} = \frac{\int_0^{Na} \psi^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_{ef}(\vec{r})\right] d\tau}{\int_0^{Na} \psi^* \psi\, d\tau}. \tag{47.IV}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Utilizînd funcţia de undă (43.IV) şi notînd $\vec{r} - \vec{a}_n = \vec{\rho}_n$, se poate calcula energia $\mathcal{E}$ a electronului în cristal

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \frac{\sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \int_0^{Na} \psi_0^*(\vec{r}) [U_{ef}(\vec{r}) - U(\vec{\rho}_n)] \psi_0(\vec{\rho}_n) d\tau}{\sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \int_0^{Na} \psi_0^*(\vec{r}) \psi_0(\vec{\rho}_n) d\tau}. \quad (48.IV)$$

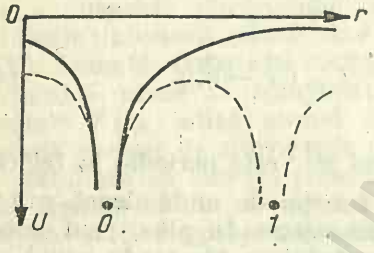


Fig. 11.IV

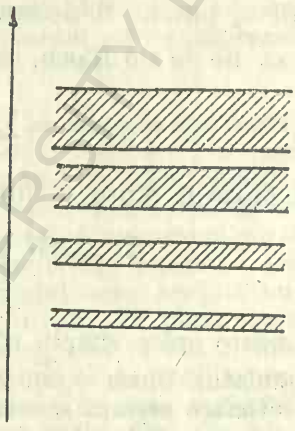


Fig. 12.IV

În ipoteza că funcţiile de undă atomice ψ_0 scad aşa de rapid încît se poate neglija acoperirea lor chiar pentru atomii cei mai apropiaţi, adică $\int_0^{Na} \psi_0^*(\vec{r}) \psi_0(\vec{\rho}_n) d\tau = \delta_{0n}$, atunci pentru $n = 0$ integrala de la numărătorul relaţiei (48.IV) devine

$$\int_0^{Na} |\psi_0(\vec{r})|^2 [U_{ef}(\vec{r}) - U(\vec{r})] d\tau = -C < 0. \quad (49.IV)$$

Justificarea valorii negative a acestei integrale se poate face considerînd dependenţa potenţialului de distanţă atît pentru atomul izolat (curba plină), cît şi pentru potenţialul selfconsistent (curba punctată), aşa cum se redă în figura 11.IV. Considerînd că interacţiunea atomilor micşorează barierele de potenţial, aşa cum este arătat în figură, atunci paranteza de sub integrala (49.IV) este negativă peste tot şi deci integrala este negativă. În cazul $n \neq 0$, pentru atomii din nodurile vecine n_0

$$\int_0^{Na} \psi_0^*(\vec{r}) [U_{ef}(\vec{r}) - U(\vec{\rho}_{n_0})] \psi_0(\rho_{n_0}) d\tau = -A_{n_0}, \quad (50.IV)$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

deci integrala este nagativă. Pe baza acestor considerații, din relațiile (48.IV), (49.IV) și (50.IV) energia se poate scrie

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - C - \sum_{n_0} A_{n_0} e^{i \vec{k} \vec{a}_{n_0}}. \qquad (51.IV)$$

Dacă funcția de undă $\psi_0(\vec{r})$ caracterizează starea s, atunci A_{n_0} depinde numai de distanța dintre nodul din origine și atomul n_0 din prima sferă de coordinație, deci este același pentru toți acești atomi. Prin urmare,

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - C - A \sum_{n_0} e^{i \vec{k} \vec{a}_{n_0}}. \qquad (52.IV)$$

În cazul unei rețele cubice, suma se poate calcula și energia pentru un cub simplu are expresia

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - C - 8A \cos \frac{a k_x}{2} \cos \frac{a k_y}{2} \cos \frac{a k_z}{2}. \qquad (53.IV)$$

De aici se vede că prin formarea cristalului, deci a stării condensate, energia electronului din atomul liber $\mathcal{E}_0$, ca urmare a interacțiunii cu atomii din nodurile vecine, se deplasează cu cantitatea C și se despică în zona energetică, în limitele căreia energia electronului depinde periodic de componentele vectorului de undă $\vec{k}$. Unei asemenea despicări este supus fiecare nivel energetic staționar al atomului liber și tabloul este analog calitativ celui prezentat în figura 12.IV în cazul electronilor aproape liberi. Lărgimea zonelor permise este proporțională cu A, adică este determinată în mare măsură de acoperirea funcțiilor de undă atomice $\psi_0(\vec{r})$ ale atomilor vecini. Această acoperire este considerabil mai mare în cazul electronilor de valență, putînd atinge mai mulți electronvolți.

1.2.1.3. *Noțiunile de metal, semiconductor și dielectric.* Din considerațiile teoretice prezentate pînă aici s-a putut constata că, prin formarea cristalului din atomi izolați, nivelele energetice staționare ale atomilor se despică și formează benzi de energie sau zone. Este însă bine cunoscut faptul că, din punct de vedere electric, corpurile solide cristaline prezintă mai mult sau mai puțin net trei varietăți: metale, semiconductoare și dielectrice. Întrebarea normală care se pune acum este aceea dacă din punctul de vedere al spectrului energetic, pe baza teoriei prezentate, există o distincție între cele trei varietăți ale corpului solid și, dacă există, în ce constă deosebirea.

Pentru a răspunde acestor întrebări, trebuie făcut apel mai întîi la principiul lui Pauli, care spune că în orice stare cuantică determinată

de setul de numere (n, l, m_l) nu se pot găsi mai mult de doi electroni, care diferă prin orientarea spinului. Relativ la un cristal, aceasta înseamnă că în starea (k_x, k_y, k_z) pot exista numai doi electroni. Setul de numere (k_x, k_y, k_z) defineşte valoarea energiei $E(\vec{k})$ pentru zona dată a cristalului.

Dacă cristalul are forma unui paralelipiped cu lungimea muchiilor N_1a_1, N_2a_2, N_3a_3, unde N_i este numărul electronilor în lungul unei muchii i, atunci numărul electronilor în cristalul dat este $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3 = N$, iar proiecţia i-a a vectorului de undă $\vec{k}$ are valorile $k_i = \frac{2\pi}{a_i} \cdot \frac{n_i}{N_i}$; $n_i = 0; \pm 1; \pm 2; \ldots; \pm \frac{N_i - 1}{2}; \pm \frac{N_i}{2}$, numărul diferitelor valori k_i fiind egal cu N_i. Numărul total al stărilor electronice în zona Brillouin este $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3 = N$. Aceasta înseamnă că într-o zonă energetică nedegenerată şi în zona Brillouin corespunzătoare există $2N$ stări distincte şi în aceste stări nu pot exista mai mult de $2N$ electroni. Dacă zona este degenerată de g ori, în ea pot exista cel mult $2Ng$ electroni. Acest rezultat pretinde conservarea numărului stărilor electronice atunci cînd se formează starea cristalină din atomi izolaţi.

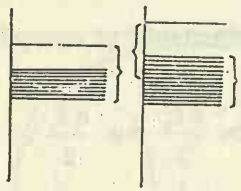


Fig. 13.IV

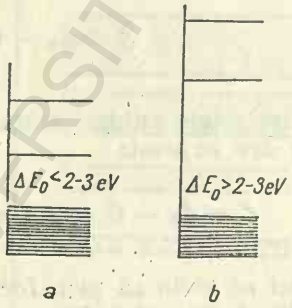


Fig. 14.IV

Dacă într-o zonă oarecare nu există nici un electron, în prezenţa unui cîmp electric exterior această zonă nu dă nici o contribuţie în conductibilitatea electrică. Rezultatul este acelaşi şi în cazul cînd zona este plină cu electroni, deci cînd toate stările sînt ocupate. Într-adevăr, sub influenţa cîmpului electric, electronul trece pe nivelele energetice vecine, dar trecerea este posibilă numai dacă există nivele libere, pentru că altfel se încalcă principiul lui Pauli. Electronii pot deveni electroni de conductibilitate numai dacă se găsesc într-o zonă incompletă.

În categoria metalelor, sau conductorilor, intră substanţele care au la orice temperatură nivele energetice libere în cadrul zonei (sau zona incompletă cu electroni). Modelul zonal al conductorului electric este reprezentat în figura 13.IV. În categoria cristalelor neconductoare intră

substanţele care au un număr oarecare de zone complet ocupate, iar zonele libere separate printr-o zonă interzisă. În această categorie intră din punctul de vedere al structurii zonale semiconductorii şi izolatorii sau dielectricii. Împărţirea neconductorului în semiconductor şi dielectric este convenţională. Din categoria semiconductorilor fac parte substanţele la care lărgimea zonei interzise ce separă zona ocupată cea mai înaltă (zona de valenţă) de cea mai joasă dintre zonele libere (zona de conducţie) este de cel mult 2—3 eV. În categoria dielectricilor intră substanţele care au lărgimea zonei interzise mai mare de 2—3 eV. Modelul zonal al neconductorilor — semiconductori (*a*) şi dielectrici (*b*) — este redat în figura 14.IV. În alţi termeni, conductorii sau metalele ar putea fi definiţi ca substanţele în care zona de valenţă se intersectează cu zona de conducţie sau care au lărgimea zonei interzise nulă [7]. În continuare vom descrie mai amănunţit starea metalică pe baza modelului zonal.

1.2.2. Suprafaţa Fermi a metalelor

Suprafaţa Fermi este un mijloc foarte comod de a descrie comportarea electronilor în metale; ea nu este o suprafaţă în sens obişnuit. Prin forma şi particularităţile suprafeţei Fermi se pot descrie şi explica proprietăţile metalelor, ca maleabilitatea, ductilitatea, strălucirea, conductibilitatea electrică şi termică etc. Cu alte cuvinte, se poate defini starea metalică prin suprafaţa Fermi. *Metalul este corpul solid care posedă suprafaţă Fermi.* Această definiţie a metalului, după cum se va vedea în cele ce urmează, este foarte profundă, chiar cea mai adecvată şi mai actuală [85]—[87]. Prin suprafaţă Fermi se înţelege varietatea geometrică izoenergetică în spaţiul vectorului de undă $\vec{k}$.

Modelul suprafeţei Fermi apare destul de straniu şi, după cum a remarcat John M. Ziman, poate fi luat uşor drept un produs al sculpturii abstracte moderne. Dar pentru a construi un asemenea model sînt necesare măsurători fizice dificile şi foarte precise, relative la comportarea metalului în cele mai diferite condiţii. Modelul suprafeţei Fermi în cazul plumbului este redat în figura 15.IV, care, prin complexitatea lui, îndreptăţeşte afirmaţia făcută.

Noţiunea de suprafaţă Fermi ca entitate specifică stării metalice, rezultă din modelul zonal deosebit în acest caz. S-a văzut că în modelul zonal al metalului lărgimea zonei interzise este nulă sau că zona de conducţie este în prelungirea zonei de valenţă, model strîns legat cu noţiunea de electroni liberi sau de gaz electronic. Într-un asemenea caz, zonele energetice se intersectează, aşa cum este redat în figura 16.IV pentru cazul unei reţele tridimensionale.

După cum s-a văzut, în fiecare zonă există un număr determinat de stări, în funcţie de numărul valorilor diferite ale vectorului $\vec{k}$ în prima zonă Brillouin, care, la rîndul său, este egal cu numărul celulelor elemen-

tare în cristal. Conform principiului lui Pauli, fiecare stare poate fi ocupată cu cel mult doi electroni avînd spinul opus. Cunoscînd succesiunea dispunerii zonelor energetice şi lărgimea lor, se poate stabili uşor care nivel este ocupat şi care este liber în starea fundamentală.

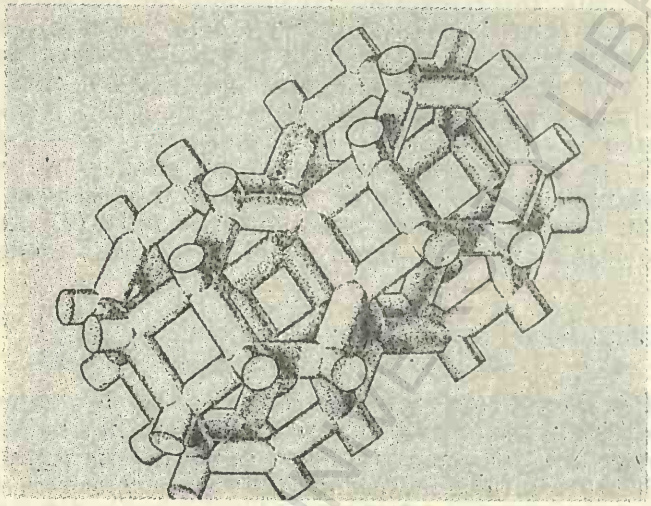


Fig. 15.IV

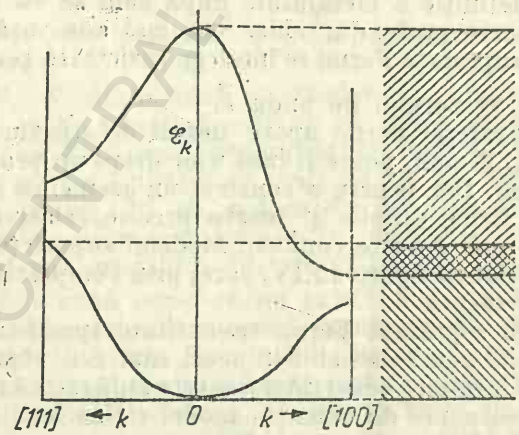


Fig. 16.IV

Caracterul umplerii zonelor energetice are o influenţă hotărîtoare asupra proprietăţilor fizice ale solidului. Astfel, dacă zona de valenţă este complet ocupată, corpul este rău conductor electric. Cînd zona este numai parţial ocupată, cristalul posedă remarcabile calităţi electrocon-

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ductoare. În acest caz este vorba de un metal. La același efect trebuie să conducă și intersectarea zonelor, chiar dacă zona inferioară este complet ocupată.

O informație mult mai completă se poate obține asupra solidului, cunoscînd *densitatea stărilor energetice*. Numărul electronilor conținuți în unitatea de volum în intervalul energetic $(\mathcal{E}, \mathcal{E} + d\mathcal{E})$ se poate scrie sub forma $N(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}$ (numărul electronilor avînd diferiți vectori de undă

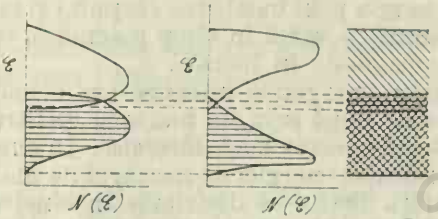


Fig. 17.IV

și înmulțit cu doi din cauza spinului). Funcția $N(\mathcal{E})$ poate fi privită ca o caracteristică în sens cantitativ a zonei energetice și în special în cazul intersecției zonelor. Astfel, în figura 17.IV sînt redate două cazuri în care dispunerea reciprocă a zonelor este aceeași, dar densitatea stărilor în regiunea de intersecție este total diferită. Dacă nivelul Fermi este situat în interiorul regiunii de intersecție, atunci proprietățile cristalului în aceste două cazuri sînt esențial diferite. Prin nivel Fermi se înțelege ultimul nivel energetic ocupat cu electroni într-un cristal la zero absolut (vezi distribuția Fermi-Dirac).

Cea mai completă informație însă despre proprietățile cristalelor se poate obține știind funcția $\mathcal{E}_k$ pentru întreaga zonă. O asemenea informație o dau suprafețele izoenergetice în spațiul vectorului de undă $\vec{k}$. În esență, lărgimea zonei în corpul solid este de ordinul electronvoltului. În toate fenomenele specifice corpului solid participă însă numai electronii care pot fi excitați pe cale termică, adică electronii situați în intervalul energetic de ordinul kT din apropierea nivelului Fermi. În acest sens este esențială structura zonei din apropierea nivelului Fermi, ceea ce conduce la noțiunea de suprafață Fermi. Suprafața Fermi reprezintă granița dintre nivelele energetice ocupate cu electroni și cele neocupate în spațiul vectorului de undă $\vec{k}$ dacă cristalul este în starea energetică fundamentală. În cazul unui sistem de electroni liberi, suprafața Fermi reprezintă o sferă de rază $R = (3\pi^2 n)^{1/3}$, unde n este densitatea electronilor. O asemenea formă ideală a suprafeței Fermi nu este caracteristică metalelor, dar poate servi drept o primă aproximație. În realitate, pe măsura apropierii de frontierele zonei Brillouin, suprafețele izoenergetice se deformează puternic. Suprafețele izoenergetice intersectează întotdeauna ortogonal limitele zonei Brillouin.

Acest fapt este consecința teoremei conform căreia, în cazul nedegenerării derivata energiei după direcția perpendiculară pe limita zonei Brillouin, în spațiul vectorului $\vec{k}$, este nulă. Curbarea suprafeței Fermi sub influența rețelei cristaline modifică densitatea stărilor permise în apropierea ei, fapt care se răsfrînge asupra capacității termice și asupra proprietăților magnetice ale metalului. Cu cît este mai mare numărul electronilor în apropierea suprafeței Fermi, cu atît mai mulți electroni pot să-și mărească energia prin încălzirea corpului și cu atît sînt mai mulți electroni care-și orientează spinii în cîmp magnetic, ceea ce duce la creșterea efectului paramagnetic în metale.

Existența zonelor energetice interzise are o mare influență asupra formei suprafeței Fermi, după cum s-a mai spus, pentru că limitele zonelor Brillouin stabilesc locul acestor zone interzise. În unele cazuri (în multe metale), curba dependenței energiei de numărul de undă este așa de complicată, încît suprafața Fermi se distribuie în cinci sau șase zone Brillouin, ceea ce duce la un tablou foarte complicat al mișcării electronului.

Conductibilitatea electrică a oricărui metal poate fi calculată dacă este cunoscută forma suprafeței Fermi și timpul de relaxare al electronilor pe această suprafață. Aceste informații permit mai departe să se prevadă cum un metal dat conduce căldura sau sunetul în diverse condiții. În fine, cunoașterea formei suprafeței Fermi este necesară pentru explicarea structurii cristaline a metalelor, absorbției și reflexiei luminii, a proprietăților supraconductoare la temperaturi joase, la studiul fenomenelor galvanomagnetice în cîmpuri magnetice intense.

Studiul experimental al topologiei suprafeței Fermi necesită metode fizice de mare fineță și de mare precizie. Așa după cum s-a mai amintit, proprietățile cinetice ale metalelor depind de forma suprafeței Fermi și de derivatele funcției $\mathcal{E}_k$ în vecinătatea ei. Conductibilitatea electrică a metalului poate depinde direct de aria suprafeței Fermi, din care se scad porțiunile de contact cu zonele Brillouin, adică aria suprafeței Fermi $\mathcal{S}$ reprezintă măsura suprafeței „libere" care cuprinde stările electronice ocupate. În cazul aproximării sferice se vede că aria suprafeței Fermi,

$$\mathcal{S} = 4\pi R^2 = 4\pi (3\pi^2 n)^{2/3}, \tag{54.IV}$$

depinde numai de concentrația electronilor. Cu excepția metalelor monovalente, datorită influenței granițelor zonelor, aria suprafeței Fermi este sensibil mai mică decît cea dată de (54.IV). O altă mărime fizică din care se pot obține informații analoge despre suprafața Fermi este forța termoelectromotoare a metalului, care depinde de viteza variației ariei suprafeței Fermi în funcție de energie, adică de derivata $d\mathcal{S}/d\mathcal{E}_F$. De mare importanță este densitatea stărilor electronice în apropierea nivelului Fermi $N(\mathcal{E})$, care se determină direct din căldura molară electronică [86], [88] la temperaturi joase:

$$C_{el} = \frac{1}{3}\pi^2 k^2 T N(\mathcal{E}_F) + 0(T^3) = \gamma T. \tag{55.IV}$$

Cînd determinările de căldură molară electronică sînt nesigure sau dificile, se poate folosi pentru determinarea lui γ relaţia dintre temperatura critică de tranziţie în stare supraconductoare T_c şi cîmpul magnetic critic H_c la zero absolut :

$$\gamma = \frac{H_c^2}{2\pi T_c^2}. \tag{56.IV}$$

Densitatea stărilor electronice mai poate fi determinată din susceptibilitatea magnetică de spin Pauli :

$$\chi_s = \mu_B^2 N(\mathcal{E}_F), \tag{57.IV}$$

unde μ_B este magnetonul Bohr. Aici însă apare un inconvenient, pentru că paramagnetismul Pauli este parţial mascat de diamagnetismul electronilor, care însă nu poate fi determinat pe cale experimentală.

Densitatea stărilor electronice fiind legată de viteza de grup medie a electronilor pe suprafaţa Fermi, se poate determina din relaţia

$$N(\mathcal{E}_F) = \frac{\mathcal{S}}{4\pi^3 \hbar v_F}, \tag{58.IV}$$

unde v_F este viteza Fermi a electronilor. Este esenţial de subliniat că unei densităţi ridicate a stărilor electronice la suprafaţa Fermi îi corespunde o viteză scăzută a electronilor, fiindcă $\mathcal{S}$ este limitată. Din motive de ordin istoric se obişnuieşte a se determina mai întîi un alt parametru, denumit masă efectivă m^* şi nu parametrul măsurabil $N(\mathcal{E}_F)$. Această situaţie este legată de faptul că dependenţa energiei de vectorul de undă în zonă, se poate scrie aproximativ sub forma

$$\mathcal{E}_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \tag{59.IV}$$

În acest model, pentru viteza Fermi v_F se obţine

$$v_F = \frac{\hbar R}{m^*} \tag{60.IV}$$

şi deci densitatea stărilor electronice are forma

$$N(\mathcal{E}) = \frac{\frac{3}{2} n \mathcal{E}^{1/2}}{\mathcal{E}_F}, \tag{61.IV}$$

iar valoarea ei pe suprafaţa Fermi este

$$N(\mathcal{E}_F) = n\frac{3m^*}{\hbar^2}\left(\frac{1}{3\pi^2 n}\right)^{2/3}. \qquad (62.IV)$$

Pentru determinarea lui $\mathcal{E}_F$ şi în mod corespunzător a lui m^* au fost folosite datele relative la lărgimea totală a zonei din spectrele de emisie X. Masa efectivă mai poate fi determinată prin rezonanţă ciclotronică (diamagnetică).

Cu ajutorul rezonanţei ciclotronice, împreună cu efectul De Haas-Van Alphen se determină susceptibilitatea diamagnetică statică şi dinamică. Aceste fenomene sînt determinate de faptul că vectorul de undă al electronului este obligat de către cîmpul magnetic să descrie în spaţiul invers o curbă pe suprafaţa izoenergetică şi deci să efectueze mişcări periodice, echivalente cu rotaţia electronului în ciclotron. Dacă frecvenţa de rotaţie este ω_H, se poate demonstra că ea are expresia

$$\omega_H = \frac{eH}{m_H^* c}, \qquad (63.IV)$$

unde

$$m_H^* = \frac{\hbar^2}{2\pi}\frac{\mathrm{d}\mathcal{A}(k_z)}{\mathrm{d}\mathcal{E}}. \qquad (64.IV)$$

$\mathcal{A}(k_z)$ fiind o parte a ariei planului $k_z = \text{const}$ (normal pe cîmpul magnetic), situată în interiorul liniei intersecţiei sale cu suprafaţa $\mathcal{E}_k = \text{const}$. Cu ajutorul rezonanţei ciclotronice se poate determina viteza electronului pe suprafaţa Fermi. Din măsurătorile de efect De Haas-Van Alphen se poate determina aria secţiunii transversale a suprafeţei Fermi sub unghi drept faţă de cîmpul magnetic.

Pentru determinarea topologiei suprafeţei Fermi se mai folosesc şi alte fenomene, cum sînt efectul magnetorezistiv, efectul magnetoacustic efectul pelicular anomal, anihilarea perechilor electron-pozitron etc.

Din efectul magnetorezistiv se poate determina dacă suprafaţa Fermi are puncte de contact cu zonele Brillouin şi de asemenea locul acestora. Din efectul magnetoacustic se pot determina diametrul sau lărgimea suprafeţei Fermi. Pe baza efectului pelicular anomal se poate determina curbura suprafeţei Fermi în diverse direcţii şi final, pe baza unor calcule destul de anevoioase, se poate determina chiar forma suprafeţei Fermi.

Prin bombardarea suprafeţei metalului cu pozitroni, aceştia, întîlnind în calea lor electronii, se anihilează şi generează doi fotoni, care ies din metal sub un unghi determinat unul faţă de altul. Unghiul depinde de impulsul pe care l-a avut electronul înainte de ciocnirea cu pozitronul. Măsurînd deci unghiul dintre perechea de fotoni, se poate determina

distribuția electronilor după impulsuri în metal. În felul acesta se poate determina numărul electronilor în fiecare secțiune transversală a suprafeței Fermi. Metoda este deosebit de avantajoasă, fiindcă permite studiul metalelor și aliajelor la temperatura camerei și chiar la temperaturi mai înalte, deoarece rezultatele nu depind de timpul de relaxare al electronilor.

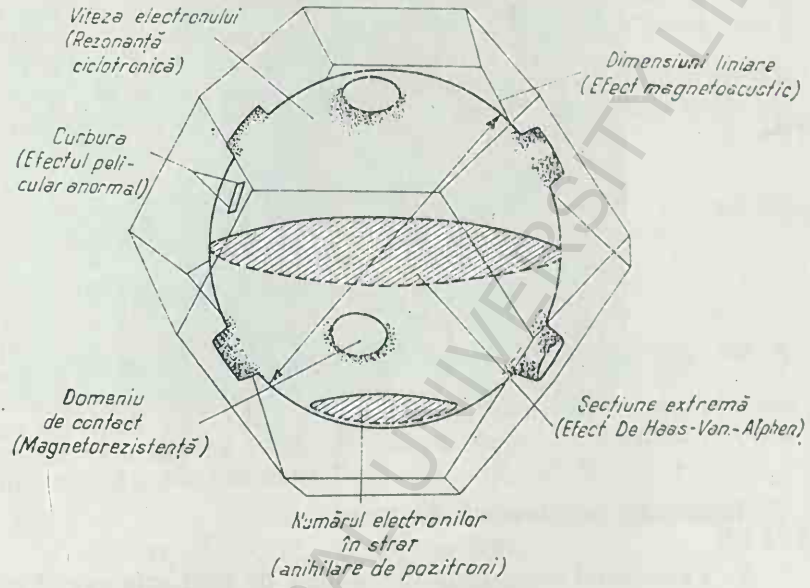


Fig. 18.IV

În figura 18.IV este reprezentat în mod sintetic modul în care prin utilizarea unui complex de metode fizice se poate determina forma completă a suprafeței Fermi.

Prima suprafață Fermi la metale a fost determinată de către Pippard în 1957 în cazul cuprului, folosind efectul pelicular anomal (fig. 19.IV). Prin acest procedeu, suprafața Fermi a cuprului apărea de formă sferică, cu deformații (proeminențe) în locurile unde se intersectează cu granițele primei zone Brillouin [89]. Realizarea lui Pippard a constituit un eveniment deosebit de important în fizica corpului solid. Ulterior, Shoenberg, pe baza efectului De Haas-Van Alphen, a arătat că argintul și aurul au suprafețele Fermi asemănătoare cu ale cuprului, diferența constînd în mărimea ariei de contact cu granițele zonelor Brillouin. Metalele cu mai mulți electroni de conductibilitate, cum sînt plumbul, staniul, wolframul, au suprafețe Fermi complicate, distribuite în mai multe zone Brillouin (fig. 15.IV).

Datorită importanței deosebite pentru fizica corpului solid al studiului suprafețelor Fermi, în prezent sînt determinate suprafețele izo-

energetice pentru multe metale şi chiar pentru unele aliaje, asupra cărora nu vom mai insista însă.

Pentru detalii în privinţa construcţiei suprafeţelor Fermi, cititorul poate consulta cu mult folos bibliografia [86], [87], [90].

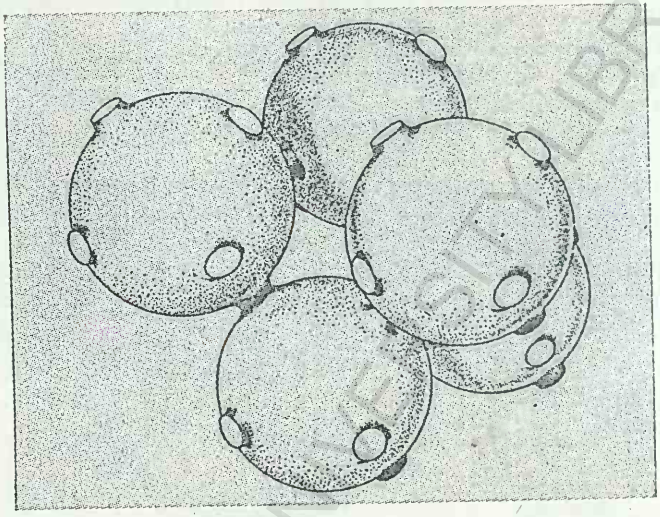


Fig. 19.IV

2. Rezonanţa electronică de spin

Fenomenul rezonanţei electronice de spin este specific substanţelor care conţin ioni din seria elementelor de tranziţie sau ioni avînd cel puţin un electron cu spinul necompensat, cu alte cuvinte substanţelor cu proprietăţi paramagnetice. Absorbţia paramagnetică de rezonanţă a mai fost observată în cazul radicalilor liberi, al centrilor de culoare, în cazul donorilor şi acceptorilor în semiconductori şi în cazul defectelor produse prin iradiere.

2.1. *Susceptibilitatea magnetică*

Cînd o substanţă oarecare este introdusă într-un cîmp magnetic exterior de intensitate H, ea reflectă într-un anumit mod, specific, prezenţa cîmpului, adică se magnetizează sau, cum se mai poate spune, se polarizează. Starea de polarizare magnetică a substanţei se caracterizează din punct de vedere cantitativ macroscopic prin mărimea fizică denumită intensitate de magnetizare, care este proporţională cu intensitatea cîmpului

$$\vec{I} = \varkappa \vec{H}, \tag{65.IV}$$

unde $\varkappa$ este un factor de proporționalitate, numit susceptibilitate magnetică volumică. În general, susceptibilitatea magnetică este o mărime tensorială și este o funcție de temperatură, presiune și intensitatea cîmpului magnetic. Susceptibilitatea magnetică caracterizează capacitatea de magnetizare a substanței și poate fi atît pozitivă, cît și negativă, după cum substanța este paramagnetică sau diamagnetică.

Menționăm că, teoretic, susceptibilitatea magnetică poate fi obținută pe cale atît clasică, cît și cuantică. Tratarea cuantică este mai adecvată și mai bogată în informații, oferind o descriere completă a comportării substanței în cîmp magnetic [23], [80], [91].

Considerînd un sistem de N ioni paramagnetici (atomi hidrogenoizi) situați într-un cîmp magnetic orientat după axa Oz, de intensitate H_z, hamiltonianul se scrie

$$\mathcal{H} = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + H_z \frac{e}{2mc} \mathbf{L}_{zi} + \right. \tag{66.IV}$$

$$\left. + H_z^2 \frac{e^2}{8mc^2} (x_i^2 + y_i^2) \right] + V + \sum_i \frac{e}{mc} H_z \mathbf{S}_{zi},$$

unde $\mathbf{L}_{zi}$ este operatorul componentei z a momentului cinetic, iar $\mathbf{S}_{zi}$ operatorul componentei z a spinului electronic.

Pentru a calcula momentul magnetic, din hamiltonian se vor folosi numai termenii care depind liniar de cîmpul magnetic (pentru a evita saturația magnetică), cei pătratici fiind neglijați, adică

$$H_z \frac{e}{2mc} \sum_i (\mathbf{L}_{zi} + 2\mathbf{S}_{zi}) = H_z \mathbf{M}_z. \tag{67.IV}$$

În felul acesta, considerînd interacțiunea ionului cu cîmpul magnetic ca o perturbare față de energia ionului liber, hamiltonianul de perturbare are expresia

$$\mathcal{H}' = -H\mathbf{M}_z + H^2 \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i (x_i^2 + y_i^2). \tag{68.IV}$$

Notînd energia celei de-a n-a stări staționare nedegenerate în absența unui cîmp magnetic exterior cu $E_n^{(0)}$, atunci, pe baza relației (68.IV), conform teoriei perturbațiilor, pînă în aproximația de ordinul doi inclusiv față de H, expresia energiei se scrie

$$E_n = E_n^{(0)} - H \langle n | \mathbf{M}_z^{(0)} | n \rangle + H^2 \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i \langle n | x_i^2 + y_i^2 | n \rangle - \tag{69.IV}$$

$$- H^2 \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | \mathbf{M}_z^{(0)} | n' \rangle|^2}{E_{n'}^{(0)} - E_n^{(0)}}.$$

BCU MIHAI EMINESCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Considerînd că energia ionului în cîmp magnetic este mică în comparaţie atît cu distanţa dintre nivelele energetice ale stării nedegenerate ale atomilor, cît şi cu energia termică medie kT (cazul cîmpurilor magnetice slabe sau al temperaturilor înalte, $\mu_B H \ll kT$), se poate calcula suma statistică

$$Z = \sum_n g_n e^{-\frac{E_n}{kT}}, \tag{70.IV}$$

unde g_n este ponderea statistică a stărilor cu energia E_n.

Introducînd (69.IV) în (70.IV) şi dezvoltînd exponenţiala în serie, prin neglijarea termenilor de grad mai mare decît doi în raport cu H se obţine

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}} \left\{ 1 + \frac{H \langle n | \mathbf{M}_z^{(0)} | n \rangle}{kT} - \right.$$

$$- \frac{H^2}{kT} \left[\frac{e^2}{8mc^2} \sum_i \langle n | \mathbf{x}_i^2 + \mathbf{y}_i^2 | n \rangle - \right.$$

$$\left. \left. - \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n | \mathbf{M}_z^{(0)} | n' \rangle |^2}{E_{n'}^{(0)} - E_n^{(0)}} - \frac{| \langle n | \mathbf{M}_z^{(0)} | n \rangle |^2}{2kT} \right] \right\}. \tag{71.IV}$$

Întrucît substanţa paramagnetică nu are moment magnetic spontan şi în plus, pe baza unor considerente de simetrie, rezultă că suma

$$\sum_n e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}} \langle n | \mathbf{M}_z^{(0)} | n \rangle = 0. \tag{72.IV}$$

În felul acesta, suma statistică (71.IV) devine

$$Z = Z_0 \left\{ 1 + \frac{H^2}{kTZ_0} \sum_{n,i} e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}} \left[\frac{| \langle n | \mathbf{M}_z^{(0)} | n \rangle |^2}{2kT} + \right. \right.$$

$$\left. \left. + \sum_{n' \neq n} \frac{| \langle n | \mathbf{M}_z^{(0)} | n' \rangle |^2}{E_{n'}^{(0)} - E_n^{(0)}} - \frac{e^2}{8mc^2} \langle n | \mathbf{x}_i^2 + \mathbf{y}_i^2 | n \rangle \right] \right\}, \tag{73.IV}$$

Z_0 fiind valoarea sumei statistice pentru $H = 0$.

Utilizînd relaţia

$$\varkappa = \frac{kT}{H} \frac{\partial \ln Z}{\partial H}, \tag{74.IV}$$

rezultă susceptibilitatea magnetică a sistemului considerat:

$$\varkappa = \frac{N}{kTZ_0} \sum_n |\langle n|\mathbf{M}_z^{(0)}|n\rangle|^2 e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}} +$$

$$+ 2\frac{N}{Z_0} \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n|\mathbf{M}_z^{(0)}|n'\rangle|^2}{E_{n'}^{(0)} - E_n^{(0)}} e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}} - \qquad (75.IV)$$

$$- \frac{N}{Z_0} \frac{e^2}{4mc^2} \sum_{n,i} \langle n|x_i^2 + y_i^2|n\rangle e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}}.$$

Aceasta este expresia generală a susceptibilității magnetice în cazul unui sistem de ioni paramagnetici. Primul termen, zis de joasă frecvență, depinde invers proporțional de temperatură și exprimă legea lui Curie; termenul al doilea nu depinde de temperatură și este un termen paramagnetic numit de înaltă frecvență, iar ultimul termen este negativ și reprezintă contribuția diamagnetică a restului ionic cu învelișurile electronice complete.

Se arată relativ ușor că termenul de joasă frecvență se poate scrie sub o formă sau alta în funcție de situația concretă și, în particular, pentru cazul cîmpului intens rezultă

$$\varkappa = \frac{N\mu_B^2}{3kT} [4S(S+1) + L(L+1)], \qquad (76.IV)$$

cu momentul magnetic efectiv $\mu_{ef} = \mu_B \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$.

Termenul diamagnetic are expresia obișnuită:

$$\varkappa = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_i \langle r_i^2 \rangle. \qquad (77.IV)$$

Termenul de înaltă frecvență este diferit de zero numai în cazul elementelor din seria pămînturilor rare.

În cazul cînd proba studiată este metalică, în funcție de structura electronică peste paramagnetismul de tip Langevin (termenul de joasă frecvență) se suprapune atît paramagnetismul electronilor de conductibilitate de tip Pauli, cît și diamagnetismul lor de tip Landau.

Majoritatea elementelor de tranziție din seria paladiului și platinei prezintă un paramagnetism de tip Pauli. Pe baza modelului zonal al metalelor, în domeniul temperaturilor joase, în comparație cu temperatura de degenerare a gazului electronic, funcția $N(\mathcal{E})$ se poate dezvolta în

serie după puterile parametrului mic $(\mathcal{E} - \zeta)$, unde ζ este nivelul Fermi, şi atunci relaţia cuantică aproximativă pentru susceptibilitatea gazului degenerat,

$$\chi_P = 2\mu_B^2 N(\zeta)\left\{1 + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\left[\frac{\mathrm{d}^2 \ln N(\mathcal{E})}{\mathrm{d}\mathcal{E}^2}\right]_\zeta\right\}. \qquad (78.IV)$$

se scrie sub forma

$$\chi_P = 2\mu_B^2 N(\zeta) + \frac{\pi^2}{3}\mu_B^2\left\{N''(\zeta) - \frac{[N'(\zeta)]^2}{N(\zeta)}\right\}(kT)^2. \qquad (79.IV)$$

Din această relaţie se vede că dependenţa de temperatură $\chi_P(T)$ se determină cu prima şi a doua derivată a funcţiei $N(\mathcal{E})$ pe suprafaţa Fermi [88]. De obicei, primul termen din paranteza mare este mai mare decît al doilea şi deci $\mathrm{d}\chi/\mathrm{d}T < 0$. Schimbarea semnului derivatei $\mathrm{d}\chi/\mathrm{d}T > 0$ poate avea loc numai în apropierea minimului curbei $N(\mathcal{E})$, unde $N'(\mathcal{E}) = 0$. În felul acesta, după semnul derivatei $\mathrm{d}\chi/\mathrm{d}T$, măsurat experimental, se poate stabili dacă nivelul Fermi este aproape de minimul curbei $N(\mathcal{E})$ sau nu. Mai există cazuri cînd termenii din paranteza mare sînt de acelaşi ordin de mărime sau chiar comparabili, şi atunci dependenţa de temperatură este slabă sau chiar lipseşte. Acest caz are loc în cazul elementelor paramagnetice netranziţionale şi în unele aliaje pe bază de elemente de tranziţie.

2.1.1. Susceptibilitatea magnetică dinamică

După cum s-a putut vedea, toate consideraţiile precedente se referă la comportarea magnetică a substanţei într-un cîmp magnetic constant şi din această cauză susceptibilitatea magnetică se numeşte statică. În continuare, această mărime va fi notată prin χ_0, spre a fi deosebită de susceptibilitatea dinamică χ.

Susceptibilitatea dinamică χ apare atunci cînd substanţa paramagnetică se găseşte dispusă într-un cîmp magnetic variabil şi este o mărime complexă:

$$\chi = \chi' - i\chi''. \qquad (80.IV)$$

Componenta χ' se modifică în fază cu cîmpul magnetic, iar χ'' este defazată faţă de cîmpul de înaltă frecvenţă şi deci caracterizează puterea absorbită în probă. Sarcina teoriei absorbţiei paramagnetice şi dispersiei este stabilirea dependenţei coeficienţilor χ'' şi χ' de frecvenţa

cîmpului variabil și de intensitatea cîmpului static aplicat [92]. Legătura dintre coeficienții χ' și χ'' este dată de către relațiile lui Kramers-Kronig :

$$\chi'(\nu) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\nu_1 \chi''(\nu_1)}{\nu_1^2 - \nu^2}\, d\nu_1 + \text{const}, \tag{81.IV}$$

$$\chi''(\nu) = -\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\nu\, \chi'(\nu_1)}{\nu_1^2 - \nu^2}\, d\nu_1.$$

2.2. *Principiul fenomenului de rezonanță electronică de spin*

Proprietățile intrinseci ale electronului, ca sarcina, masa, momentul mecanic și momentul magnetic, datorită cărora el poate interacționa cu mediul înconjurător, condiționează fenomenul rezonanței electronice de spin. Metoda rezonanței electronice de spin folosește aceste proprietăți pentru a se putea studia cu foarte mare sensibilitate și putere de rezoluție interacțiunile electronului în corpul solid, structura chimică, caracteristicile legăturii etc.

Dacă un cristal care conține ioni paramagnetici sau, în orice caz, electroni cu spinul necompensat este supus acțiunii simultane a unui cîmp magnetic static de intensitate H și a unui cîmp magnetic variabil de microunde, atunci electronii cu spinul necompensat au capacitatea de a absorbi energia cîmpului de microunde la frecvența de rezonanță ν_r.

Absorbția de rezonanță are loc dacă este îndeplinită condiția

$$h\nu_r = g\, \mu_B H, \tag{82.IV}$$

unde g este un factor egal aproximativ cu 2 în cazul electronului liber, denumit factor de despicare spectroscopică, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ este magnetonul Bohr, iar $\hbar$ constanta lui Planck. Această condiție de rezonanță se poate explica în primă aproximație neglijînd contribuția momentului orbital. În această aproximație, momentul cinetic al electronului se poate scrie sub forma $\sqrt{S(S+1)}\,\hbar$, S fiind un multiplu de 1/2. În cazul unui electron liber, $S = \frac{1}{2}$ și proiecția spinului pe direcția unui cîmp magnetic exterior de intensitate H are valorile $+\frac{\hbar}{2}$ și $-\frac{\hbar}{2}$. Cele două valori S ale proiecției spinului corespund la două nivele energetice distincte :

$$E = \pm\frac{1}{2} g\, \mu_B H, \tag{83.IV}$$

între care există o diferență de energie ΔE, dată de

$$\Delta E = g\,\mu_B\,H, \tag{84.IV}$$

cu alte cuvinte diferența energetică dintre două subnivele *Zeeman* ale stării electronice fundamentale între care pot fi induse tranziții de rezonanță.

Raționamentul este general și aplicabil oricărui ion paramagnetic, al cărui moment cinetic de spin poate lua $2S + 1$ orientări față de direcția cîmpului magnetic exterior de intensitate H. Cu alte cuvinte, nivelul energetic fundamental degenerat după spin de $2S + 1$ ori se despică în $2S + 1$ subnivele, între care există diferența de energie ΔE, dată de (84.IV). În felul acesta, condiția de rezonanță (82.IV) nu reprezintă altceva decît cuanta de energie necesară electronului pentru a efectua tranziția dintre două nivele energetice vecine, $h\nu = E_2 - E_1$, energie pe care o absoarbe din cîmpul de microunde aplicat. Această tranziție electronică indusă între două subnivele *Zeeman* ale stării fundamentale, sub influența unui cîmp de microunde, se traduce printr-o curbă de absorbție, denumită semnal de rezonanță. După cît se vede, rolul cîmpului magnetic exterior constant de intensitate H se reduce la ridicarea degenerării de spin a nivelelor energetice.

Energia cîmpului de microunde poate stimula atît absorbția, deci tranziția de pe nivelul energetic inferior pe nivelul energetic superior, cît și emisia, adică tranziția inversă.

Așa cum rezultă din experiență, procesele de absorbție și emisie la frecvența de rezonanță sînt continue, și pentru a se observa fenomenul de rezonanță (numai de absorbție) se cere ca numărul actelor de absorbție să depășească cu mult pe cel al actelor de emisie, ceea ce se petrece de fapt.

Într-adevăr, fie N electroni liberi distribuiți pe două nivele energetice, separate prin energia ΔE (84.IV), și să presupunem că nivelul inferior este populat de n_1 electroni, iar cel superior de n_2 electroni ($n_1 + n_2 = N$). Sub influența cîmpului de microunde la frecvența de rezonanță ν, au loc tranziții electronice în ambele sensuri cu probabilitate egală. Dacă la început între nivelele energetice era satisfăcută inegalitatea $n_1 > n_2$, atunci, datorită tranzițiilor efectuate, are loc un proces de depopulare a nivelului inferior pînă cînd se ajunge la starea de egalizare a populațiilor între cele două nivele $n_1 = n_2 = \frac{N}{2}$ și deci fenomenul de absorbție nu se va mai observa în continuare. În realitate, electronii fiind situați în rețeaua cristalină, sînt cu ea în permanentă interacțiune, avînd loc și un schimb de energie; prin urmare, sistemul tinde în mod natural spre o stare de echilibru termic. Conform distribuției Boltzmann, la echilibru termic este satisfăcută relația

$$n_2/n_1 = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}. \tag{85.IV}$$

Se vede în felul acesta că în mod natural la echilibru termic este satisfăcută condiția $n_1 \gg n_2$ și numărul actelor de absorbție depășește cu mult pe cel al actelor de emisie și deci fenomenul de rezonanță se poate înregistra în mod continuu, datorită schimbului de energie a sistemului de spini cu rețeaua cristalină. Procesul schimbului de energie dintre sistemul de spini și rețea are loc atît de rapid, încît la frecvențele de rezonanță utilizate în prezent raportul n_2/n_1 se modifică extrem de puțin față de starea normală de echilibru. Acest proces de interacțiune dintre sistemul de spin și rețea și în cadrul sistemului de spini se numește relaxare paramagnetică.

În afară de interacțiunile descrise, ionul paramagnetic mai interacționează cu cîmpurile interne, cum sînt cîmpul electric cristalin al rețelei, cîmpul magnetic hiperfin al nucleului atomic, cîmpul electric de cvadripol al nucleului etc., fapt care cauzează despicări suplimentare ale nivelelor energetice și deci structura complexă a spectrului de rezonanță.

2.3. *Studiul interacțiunilor ionului paramagnetic*

2.3.1. Interacțiunea fină

Un atom paramagnetic, care aparține unei rețele cristaline oarecare, este supus acțiunii electrostatice a ionilor sau moleculelor înconjurătoare. Cîmpul electrostatic, care este creat de ansamblul vecinilor în locul unde se găsește atomul (ionul) respectiv, se numește *cîmp cristalin* și posedă o simetrie rezultată din configurația așezării vecinilor. Sub acțiunea acestui cîmp au loc despicări de tip Stark ale nivelelor orbitale ale ionului considerat. Pentru un nivel caracterizat prin numărul cuantic orbital L vor rezulta $2L+1$ nivele. În acest fel poate avea loc ridicarea degenerării orbitale a nivelului energetic electronic fundamental, despicările fiind comparative cu cele produse de cîmpurile magnetice exterioare folosite în tehnica RES. Degenerarea nu este ridicată însă total, astfel că în cazul ionilor cu un număr impar de electroni (în absența cîmpului magnetic extern), cîmpul cristalin lasă fiecare nivel de spin cel puțin dublu degenerat. Această degenerare se numește degenerare Kramers. Existența degenerării Kramers este esențială pentru observarea RES și ea asigură posibilitatea tranzițiilor de rezonanță la ionii cu număr impar de electroni.

Cîmpul magnetic exterior ridică această degenerare și între subnivelele de spin pot avea loc tranziții de rezonanță, spectrul RES fiind format dintr-o singură linie.

Există însă posibilitatea ca, sub acțiunea combinată a cîmpului cristalin și a cuplajului spin-orbită, să se ridice parțial sau total degenerarea de spin (dacă $S \geqslant 1$) chiar în absența cîmpului magnetic exterior. Despicarea produsă se numește *de cîmp nul*. În cazul ionilor cu număr impar de electroni, degenerarea rămasă este ridicată cu ajutorul unui

cîmp magnetic constant exterior. Astfel, tranziţiile RES vor determina mai multe linii, datorită faptului că despicarea produsă de cîmpul magnetic poate conduce la apariţia unor nivele noi. Între aceste nivele, condiţia tranziţiei de rezonanţă se realizează la mai multe valori ale cîmpului magnetic exterior pentru aceeaşi valoare a frecvenţei cîmpului de microunde. Acest spectru de linii formează *structura fină*. Din studiul structurii fine se poate determina despicarea în cîmp nul δ (fig. 20.IV).

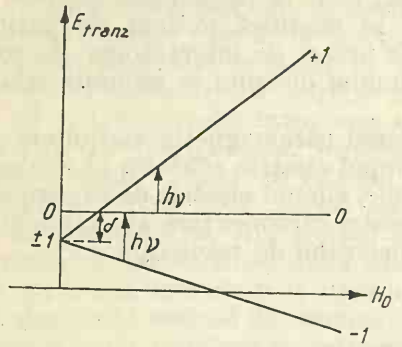


Fig. 20.IV

Ridicarea degenerării orbitale poate avea loc şi datorită efectului Jahn-Teller. În principiu, acest efect constă în faptul că într-un sistem în care există nivele energetice degenerate, configuraţia ionilor este instabilă şi suferă o deformare care poate duce la ridicarea degenerării. Fac excepţie sistemele liniare şi de asemenea cazul degenerării Kramers [92]—[97].

Pentru examinarea efectului cîmpului cristalin asupra spectrului energetic al ionului paramagnetic introdus în cristal se iau în considerare numai electronii care condiţionează paramagnetismul.

Intensitatea cîmpului cristalin poate varia de la caz la caz, ducînd la schimbări în despicările nivelelor energetice. Astfel, în cazul *cîmpului cristalin slab*, influenţa sa asupra ionului paramagnetic este mai mică decît interacţiunea spin-orbită. Acest fapt este caracteristic pentru ionii din grupa lantanidelor şi actinidelor, în care păturile electronice $4f^{1-14}$ şi $5f^{1-14}$, fiind situate mai aproape de nuclee, sînt puternic ecranate faţă de influenţele cîmpului cristalin al reţelei de către păturile electronice exterioare ($5s^2$, $5p^6$, $5d^1$ şi $6d^{1-2}$ pentru $4f^{1-14}$ şi analog pentru $5f^{1-14}$).

În cazul *cîmpului cristalin intermediar*, electronii care condiţionează paramagnetismul sînt situaţi la periferia atomului şi interacţiunea lor cu cîmpul cristalin depăşeşte interacţiunea spin-orbită, fapt care duce la micşorarea rolului momentului magnetic orbital sau chiar la completa lui „îngheţare", cum este în cazul cristalelor hidratate ale compuşilor din grupa fierului.

Cîmpul cristalin puternic este caracteristic legăturilor covalente, cînd funcţiile de undă ale electronilor cu spin neîmperecheat şi ale electronilor ionilor diamagnetici vecini se acoperă puternic. Această stare duce la minimalizarea rolului atît al momentelor orbitale, cît şi al celor de spin pentru ionul paramagnetic dat, aşa cum se întîmplă în cazul complecşilor din grupa $4d$ şi $5d$, precum şi pentru cianurile grupei 3 d.

Pentru descrierea spectrelor de rezonanţă paramagnetică de spin se foloseşte metoda hamiltonianului de spin. În cazul unui ion liber, hamiltonianul se scrie pentru simetria sferică, întrucît energia nu se schimbă

la rotația sistemului de referință. În acest caz are loc un cuplaj Russel-Saunders și fiecare nivel poate fi caracterizat printr-o valoare a lui L și S. Dacă ionul paramagnetic este introdus într-un cristal, cîmpul cristalin electrostatic provoacă despicarea de tip Stark a nivelelor orbitale, despicările provocate depinzînd de simetria locală a vecinătății ionului paramagnetic. În acest fel, forma operatorilor care compun hamiltonianul de spin se stabilește pe baza considerentelor de simetrie; astfel, pentru diferite simetrii ale cîmpului cristalin, structura fină a spectrului de rezonanță se descrie cu ajutorul hamiltonianului de spin de forma:

— simetrie cubică,

$$\mathcal{H} = B_4^0 (O_4^0 + 5\, O_4^4) + B_6^0 (O_6^0 - 21\, O_6^4) + g\, \mu_B \vec{H} \vec{S}; \qquad (86.IV)$$

— simetrie hexagonală,

$$\mathcal{H} = B_2^0\, O_2^0 + B_4^0\, O_4^0 + B_6^0\, O_6^0 + B_6^6\, O_6^6 + g_{\parallel}\, \mu_B H_z S_z + \\ + g_{\perp}\, \mu_B (H_x S_x + H_y S_y); \qquad (87.IV)$$

— simetrie trigonală,

$$\mathcal{H} = B_2^0\, O_2^0 + B_4^0\, O_4^0 + B_6^0\, O_6^0 + B_4^3\, O_4^3 + B_6^3\, O_6^3 + B_6^6\, O_6^6 + \\ + g_{\parallel}\, \mu_B H_z S_z + g_{\perp}\, \mu_B (H_x S_x + H_y S_y); \qquad (88.IV)$$

— simetrie tetragonală,

$$\mathcal{H} = B_2^0\, O_2^0 + B_4^0\, O_4^0 + B_4^4\, O_4^4 + B_6^0\, O_6^0 + B_6^4\, O_6^4 + \\ + g_{\parallel}\, \mu_B H_z S_z + g_{\perp}\, \mu_B (H_x S_x + H_y S_y); \qquad (89.IV)$$

— simetrie rombică și simetrii mai joase,

$$\mathcal{H} = B_2^0\, O_2^0 + B_2^2\, O_2^2 + B_4^0\, O_4^0 + B_4^2\, O_4^2 + B_4^4\, O_4^4 + \\ + B_6^0\, O_6^0 + B_6^2\, O_6^2 + B_6^4\, O_6^4 + B_6^6\, O_6^6 + g_x\, \mu_B H_x S_x + \\ + g_y\, \mu_B H_y S_y + g_z\, \mu_B H_z S_z; \qquad (90.IV)$$

— simetrie axială,

$$\mathcal{H} = B_2^0\, O_2^0 + B_4^0\, O_4^0 + B_6^0\, O_6^0 + g_{\parallel}\, \mu_B H_z S_z + \\ + g_{\perp}\, \mu_B (H_x S_x + H_y S_y), \qquad (91.IV)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde μ_B este magnetonul Bohr, B_n^m coeficienți, iar O_n^m sînt operatorii Stevens de următoarea formă :

$$O_2^0 = 3\,S_z^2 - S(S+1),$$

$$O_2^2 = \frac{1}{2}(S_+^2 + S_-^2),$$

$$O_4^0 = 35\,S_z^4 - [30\,S(S+1) - 25]\,S_z^2 - 6\,S(S+1) + 3\,S^2(S+1)^2,$$

$$O_4^2 = \frac{1}{4}\{[7\,S_z^2 - S(S+1) - 5](S_+^2 + S_-^2) + (S_+^2 + S_-^2)[7\,S_z^2 - S(S+1) - 5]\},$$

$$O_4^3 = \frac{1}{4}[S_z(S_+^3 + S_-^3) + (S_+^3 + S_-^3)\,S_z],$$

$$O_4^4 = \frac{1}{4}(S_+^4 + S_-^4), \qquad (92,IV)$$

$$O_6^0 = 231\,S_z^6 - 105\,[3\,S(S+1) - 7]\,S_z^4 + [105\,S^2(S+1)^2 - 525\,S(S+1) + 294]\,S_z^2 - 5\,S^3(S+1)^3 + 40\,S^2(S+1)^2 - 60\,S(S+1),$$

$$O_6^2 = \frac{1}{4}\{[33\,S_z^4 - 18\,S(S+1)\,S_z^2 - 123\,S_z^2 + S^2(S+1)^2 + 10\,S(S+1) + 102](S_+^2 + S_-^2) + (S_+^2 + S_-^2)[33\,S_z^4 - 18\,S(S+1)\,S_z^2 - 123\,S_z^2 + S^2(S+1)^2 + 10\,S(S+1) + 102]\},$$

$$O_6^3 = \frac{1}{4}\{[11\,S_z^3 - 3\,S(S+1)\,S_z - 59\,S_z](S_+^3 + S_-^3) + (S_+^3 + S_-^3)[11\,S_z^3 - 3\,S(S+1)\,S_z - 59\,S_z]\},$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$O_6^4 = \frac{1}{4}\{[11\,S_z^2 - S(S+1) - 38](S_+^4 + S_-^4) + (S_+^4 - S_-^4)\cdot$$

$$\cdot [11\,S_z^2 - S(S+1) - 38]\},$$

$$O_6^5 = \frac{1}{4}[S_z(S_+^5 + S_-^5) + (S_+^5 + S_-^5)\,S_z],$$

$$O_6^6 = \frac{1}{2}(S_+^6 + S_-^6),$$

unde

$$S_\pm = S_x \pm i\,S_y.$$

Se obișnuiește ca, la calculul elementelor de matrice ale operatorilor O_n^m, în locul constantelor B_n^m să se introducă parametrii b_n^m, care sînt legați de B_n^m prin relațiile

$$b_2^m = 3\,B_2^m;\ b_4^m = 60\,B_4^m;\ b_6^m = 1206\,B_6^m. \qquad (93.IV)$$

Descifrarea structurii fine a spectrelor RES se începe cu determinarea simetriei cîmpului cristalin care acționează asupra ionului paramagnetic, ceea ce se realizează prin studiul dependenței unghiulare a spectrului. Pentru simetria găsită se scrie hamiltonianul corespunzător și se determină valorile lui proprii. Determinarea constantelor care intră în hamiltonianul de spin se face prin compararea valorilor experimentale de rezonanță a cîmpului magnetic constant cu valorile calculate după identificarea liniei de absorbție. Aceasta se realizează ușor în cazul cîmpurilor intense, cînd termenul *Zeeman* este mult mai mare față de restul termenilor din hamiltonian. Alteori, pe baza anizotropiei structurii fine a spectrului de rezonanță, se poate alege astfel direcția cîmpului magnetic constant, încît termenii nediagonali să fie foarte mici față de cei diagonali ai hamiltonianului. În aceste două cazuri, valorile proprii ale hamiltonianului de spin se pot calcula cu ajutorul teoriei perturbațiilor, axa de cuantificare a momentului de spin alegîndu-se astfel ca termenul *Zeeman* să fie diagonal. Operatorul energiei *Zeeman* $\mathcal{H}_z$ la o orientare arbitrară a cîmpului magnetic H față de axele x, y, z ale cîmpului electric se poate scrie

$$H_z = g_x\,\mu_B\,H_x\,S_x + g_y\,\mu_B\,H_y\,S_y + g_z\,\mu_B\,H_z\,S_z. \qquad (94.IV)$$

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

Dacă direcţia cîmpului magnetic H faţă de axele cîmpului cristalin x, y, z este dată prin unghiurile lui Euler φ şi θ, atunci $\mathcal{H}_z$ apare diagonalizat în sistemul de coordonate rotit cu unghiurile α şi β faţă de x, y, z:

$$\mathcal{H}_z = g\,\mu_B\,H\,S_z. \tag{95.IV}$$

În felul acesta, în noul sistem de coordonate avem

$$\cos\alpha = \frac{g_x}{g_\perp}\cos\varphi;\quad \cos\beta = \frac{g_z}{g}\cos\theta,$$

$$\sin\alpha = \frac{g_y}{g_\perp}\sin\varphi;\quad \sin\beta = \frac{g_\perp}{g}\sin\theta, \tag{96.IV}$$

$$g_\perp^2 = g_x^2\cos^2\varphi + g_y^2\sin^2\varphi;\quad g^2 = g_z^2\cos^2\theta + g_\perp^2\sin^2\theta.$$

Calculul valorilor proprii ale hamiltonianului prin teoria perturbaţiilor se efectuează luînd $\mathcal{H}_z = \mathcal{H}_0$ ca termen neperturbat, restul termenilor fiind consideraţi perturbatori, iar uneori este util să se ia pentru $\mathcal{H}$ expresia

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \text{partea diagonală } \mathcal{H}. \tag{97.IV}$$

Această metodă nu este întotdeauna aplicabilă mai cu seamă atunci cînd despicările iniţiale ale nivelelor energetice de spin pentru ionul paramagnetic în cristal sînt mari (cîţiva cm^{-1}). În acest caz se recurge pentru prima orientare la aproximaţia cîmpurilor magnetice slabe, alegîndu-se ca axe de cuantificare a spinului electronic axele x, y, z ale cîmpului electric, iar $\mathcal{H}_z$ putîndu-se considera ca perturbaţie pentru restul termenilor din hamiltonianul de spin care determină structura fină a spectrului de rezonanţă.

În cazul cîmpurilor intermediare, calculul se reduce la rezolvarea unor ecuaţii algebrice de gradul $(2S + 1)$, care se pot efectua la maşina electronică de calcul. Rezultatele obţinute se reprezintă grafic, apoi pot fi utilizate la determinarea prealabilă a valorilor relative ale constantelor din hamiltonianul de spin [98].

2.3.2. Interacţiunea hiperfină

Interacţiunea hiperfină apare în substanţele paramagnetice la care nucleul are moment magnetic nenul. Se ştie că, în cîmp magnetic static, spinul nuclear I poate ocupa $2I + 1$ poziţii caracterizate de numărul cuantic m_I. În acest fel, asupra electronului vor acţiona $2I + 1$ cîmpuri

locale distincte, care, suprapunîndu-se peste cîmpul magnetic static, vor duce la posibilitatea a $2I + 1$ condiţii de rezonanţă în locul uneia şi de aici la un număr corespunzător de linii de rezonanţă de egală intensitate şi echidistante. Spectrul astfel obţinut se numeşte de *structură hiperfină* şi rezolvarea sa este în directă legătură cu celelalte interacţiuni prezente în substanţa paramagnetică. Astfel, în cazul ionilor elementelor

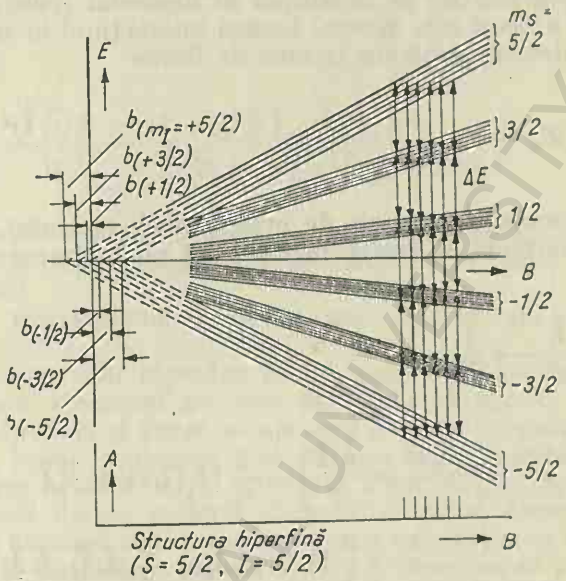


Fig. 21.IV

de tranziţie din grupa $3d$, interacţiunea hiperfină este mai mică decît interacţiunea cu cîmpul cristalin, cuplajul LS şi interacţiunea cu cîmpul static. În cazul radicalilor liberi, structura hiperfină este, după interacţiunea cu cîmpul magnetic exterior, factorul cel mai important din spectru.

Dacă se consideră o substanţă cu $S = 5/2$ şi cu nucleele avînd spinul $I = \frac{5}{2}$, atunci spectrul de structură hiperfină va avea forma din figura 21.IV.

Interacţiunea electronului cu nucleul poate fi descrisă cu ajutorul unui hamiltonian de forma

$$\mathcal{H}_N = 2\gamma\mu_B\mu_n \sum_i \left[\frac{(\vec{l}_i - \vec{s}_i)\vec{I}}{r_i^3} + \frac{3(\vec{r}_i\vec{s}_i)(\vec{r}_i\vec{I})}{r_i^5} + \right.$$

$$\left. + \frac{8\pi}{3}\delta(\vec{r}_i)(\vec{s}_i\vec{I}) \right], \qquad (98.IV)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde primii doi termeni ai sumei descriu interacțiunea dipol-dipol între momentele magnetice ale electronilor și momentul magnetic al nucleului, adică interacțiunea hiperfină anizotropă, iar ultimul termen reprezintă interacțiunea de contact Fermi a electronilor s cu spinul nuclear, adică interacțiunea izotropă hiperfină.

În afara interacțiunilor dipolare, electronul poate să interacționeze și cu momentul electric de cvadripol al nucleului (pentru nucleele cu spin $I > 1$). În acest caz, aportul acestei interacțiuni în structura hiperfină poate fi descris printr-un termen de forma

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q}{2I(2I-1)} \sum_i \left[\frac{I(I+1)}{r_i^3} - \frac{3(\vec{r}_i \vec{I})^2}{r_i^5} \right], \qquad (99.IV)$$

unde q este momentul electric de cvadripol al nucleului.

Cei doi termeni de structură hiperfină pot fi transcriși mai comod sub forma

$$\sum_i \frac{\vec{I}_i}{r_i^3} \longrightarrow \frac{\vec{L}}{r^3}, \qquad (100.IV)$$

$$\sum_i \left[\frac{3(\vec{r}_i \vec{s}_i)(\vec{r}_i \vec{I})}{r_i^5} - \frac{\vec{s}_i \vec{I}}{r_i^3} \right] \to \frac{\xi}{3} \left[L(L+1) \vec{S} \vec{I} - \right.$$

$$\left. - \frac{3}{2} (\vec{L} \vec{S})(\vec{L} \vec{I}) - \frac{3}{2} (\vec{L} \vec{I})(\vec{L} \vec{S}) \right], \qquad (101.IV)$$

iar contribuția electronilor s cu spinii neîmperecheați se notează cu $-\varkappa \vec{S} \vec{I}$, astfel că

$$\mathcal{H}_N = \frac{2 \gamma \mu_B \mu_n}{3} \left\{ (\vec{L} \vec{I}) + [\xi L(L+1) - \varkappa] \vec{S} \vec{I} - \right.$$

$$\left. - \frac{3}{2} \xi (\vec{L} \vec{S})(\vec{L} \vec{I}) - \frac{3}{2} \xi (\vec{L} \vec{I})(\vec{L} \vec{S}) \right\}. \qquad (102.IV)$$

În mod analog, prin transcrierea

$$\sum_i \left[\frac{I(I+1)}{r_i^3} - \frac{3(\vec{r}_i \vec{I})^2}{r_i^5} \right] \to \frac{\eta}{3} \left[3(\vec{L} \vec{I})^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{3}{2} (\vec{L} \vec{I}) - L(L+1) I(I+1) \right] \qquad (103.IV)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

se obține

$$\mathcal{H}_Q = \frac{\eta e^2 q}{2I(2I-1)r^3}\left[3(\vec{L}\vec{I})^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{3}{2}(\vec{L}\vec{I}) - L(L+1)I(I+1)\right], \qquad (104.IV)$$

unde s-a notat

$$\xi = \frac{(2l+1) - 4S}{S(2l-1)(2l+3)(2L-1)},$$

iar $\eta = 2S\xi$ sau $-2S\xi$, în funcție de faptul dacă pătura electronică $3d$ este umplută mai puțin sau mai mult de jumătate, r fiind raza efectivă a păturii $3d$ [93].

Energia interacțiunii hiperfine are ordinul de mărime $10^{-1} - 10^{-3}$ cm^{-1}.

Apariția structurii hiperfine în spectrele RES ale ionilor în stare S, unde această structură nu este așteptată să apară, $L = 0$, a fost explicată de Abragam și Pryce cu ajutorul ipotezei interacțiunii de configurație. Astfel, ionul de mangan, a cărui stare fundamentală este $3d^5\ {}^6S_{5/2}$, prezintă, contrar așteptărilor, o structură hiperfină izotropă clară. Acest fapt nu se poate datora acțiunii cîmpului cristalin, deoarece acesta nu poate da decît un efect mic și anizotrop prin interacțiunea cu stările electronice excitate. Explicarea acestei structuri hiperfine se poate face prin ipoteza cuplajului de configurație, adică prin amestecul la starea fundamentală a unor stări excitate, caracterizate prin prezența unor electroni s cu spini neîmperecheați. Se poate arăta că trecerea unuia sau a mai multor electroni $3d$ pe un nivel superior nu poate fi folosită, fiindcă prin aceasta nu se realizează nici o stare ${}^6S$. Aceasta duce la admiterea promovării în stările excitate superioare a unor electroni interiori. De exemplu, prin trecerea unui electron $3s$ în starea $4s$ se obține configurația $3s\,3d^5\,4s$, din care se pot forma doi termeni ${}^6S$, astfel putîndu-se explica apariția structurii hiperfine observate. Constanta din relația (102.IV) dă contribuția stărilor cu electroni s neîmperecheați, care se amestecă la starea fundamentală.

2.3.3. Hamiltonianul de spin

În rezonanța paramagnetică au loc tranziții între nivelele energetice inferioare, care pot în cazul dat să se considere izolate și să nu se mai țină cont de nivelele superioare, acestea nefiind populate cu electroni. În cazul ionului liber, nivelul cu numărul cuantic J în cîmp magnetic

exterior se despică în $2J + 1$ nivele. Grupul inferior de nivele energetice între care au loc tranziţiile de rezonanţă electronică de spin poate fi caracterizat printr-un număr cuantic de spin efectiv S', a cărui valoare se obţine egalînd cu $2S' + 1$ numărul de nivele între care au loc tranziţiile de rezonanţă. În unele cazuri, valoarea spinului efectiv poate fi egală cu valoarea spinului S corespunzător ionului liber, iar în alte cazuri poate fi diferit. Momentul efectiv al spinului nu mai este determinat de factorul Landé g, ci de un alt factor g care poate să difere de primul. Introducerea noţiunii de spin efectiv nu reprezintă starea reală. Întrucît grupul inferior de nivele energetice între care au loc tranziţiile electronice depinde într-un mod destul de complicat de ionul considerat, de simetria şi intensitatea cîmpului cristalin, de cuplajul spin-orbită, precum şi de alte efecte, ca interacţiunea hiperfină etc., nivelul inferior reprezintă un amestec de stări de spin şi orbitale. Cu toate acestea, cu ajutorul spinului efectiv, el este descris ca o stare de spin pură, adică în cîmp exterior H nivelele care apar sînt considerate că se datoresc orientării momentului magnetic corespunzător spinului efectiv.

Dacă se ţine cont de totalitatea interacţiunilor care apar în cazul introducerii unui ion paramagnetic într-o reţea cristalină aşezată într-un cîmp magnetic exterior, valorile energiei se pot obţine dintr-o ecuaţie de forma (10.IV) în care ψ constituie funcţia de undă a stărilor de spin efectiv, iar $\mathcal{H}$ hamiltonianul total al ionului. Avantajul hamiltonianului de spin constă în aceea că nivelele energetice fundamentale, cu toată complexitatea comportării lor în cîmpul exterior, pot fi descrise pe o cale relativ simplă cu ajutorul spinului efectiv şi al unui număr mic de parametri, reprezentînd o măsură a diferiţilor termeni din hamiltonian. Astfel hamiltonianul poate fi scris sub forma generală

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_N + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_{Ze} + \mathcal{H}_{Zn} + \mathcal{H}_C. \tag{105.IV}$$

Primul termen, $\mathcal{H}_0$, reprezintă energia ionului liber, respectiv energia cinetică a electronilor, interacţiunea electronilor cu sarcina nucleară Ze şi interacţiunea diferiţilor electroni între ei:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Z e^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \tag{106.IV}$$

unde $\vec{p}_i$ este impulsul electronului, $\vec{r}_i$ raza vectoare a electronului faţă de nucleu, $\vec{r}_{ij}$ distanţa dintre electronii i şi j, iar Z numărul atomic al nucleului ionului considerat. $\mathcal{H}_0$ reprezintă partea principală a hamiltonianului şi are valori de ordinul 10^5 cm^{-1}.

Termenul $\mathcal{H}_{LS}$ reprezintă interacțiunea magnetică dintre electronii s_i și momentele orbitale $\vec{l}_i$:

$$\mathcal{H}_{LS} = \sum_{i,j} (a_{ij}\, \vec{l}_j\, \vec{s}_i + b_{ij}\, \vec{l}_j\, \vec{l}_i + c_{ij}\, \vec{s}_j\, \vec{s}_i), \tag{107.IV}$$

unde a_{ij}, b_{ij}, c_{ij} sînt constante. Dacă ne mărginim la reprezentarea stării care aparține uneia și aceleiași configurații cu L și S determinat, adică cazul cuplajului Russel-Saunders, energia în cuplajul spin-orbită se poate scrie

$$\mathcal{H}_{LS} = \lambda\, \vec{L}\, \vec{S}, \tag{108.IV}$$

iar ordinul de mărime al acestei interacțiuni fiind de 10^2 cm^{-1} pentru ionii din grupa fierului și 10^3 cm^{-1} pentru ionii din grupa pămînturilor rare și ai uraniului. Aici λ este constanta de interacțiune spin-orbită pentru ionul considerat.

Termenul $\mathcal{H}_{ss}$ reprezintă interacțiunea spin-spin și are forma

$$\mathcal{H}_{ss} = \sum_{i,j} \left[\frac{\vec{s}_i\, \vec{s}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3\,(\vec{r}_{ij}\, \vec{s}_i)\,(\vec{r}_{ij}\, \vec{s}_j)}{r_{ij}^5} \right], \tag{109.IV}$$

fiind de ordinul 10^0 cm^{-1}. Trecînd la stările caracterizate prin numerele cuantice L și S, se obține

$$\mathcal{H}_{ss} = -\rho \left[(\vec{L}\, \vec{S})^2 + \frac{1}{2} (\vec{L}\, \vec{S}) - \frac{1}{3} L\,(L+1)\, S\,(S+1) \right] \tag{110.IV}$$

sau

$$\mathcal{H}_{ss} = -\rho \frac{1}{2} \left[(L_i L_j + L_j L_i) S_i\, S_j - \frac{1}{3} L\,(L+1)\, S\,(S+1) \right], \tag{111.IV}$$

unde ρ este un coeficient de proporționalitate.

Termenul $\mathcal{H}_{ze}$ reprezintă interacțiunea electronului cu cîmpul magnetic exterior (termenul Zeeman) și are expresia

$$\mathcal{H}_{ze} = \sum_i \mu_B\, (\vec{l}_i + 2\, \vec{s}_i)\, \vec{H}_0 \tag{112.IV}$$

sau, altfel scris,

$$\mathcal{H}_{ze} = \mu_B\, \vec{H}_0\, (\vec{L} + 2\, \vec{S}) \tag{113.IV}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

şi are ordinul de mărime 10^0 cm^{-1} pentru $H_0 = 10^3$ Gs. Termenii $\mathcal{H}_\nu$ şi $\mathcal{H}_Q$ corespund interacţiunii hiperfine dipolare şi cu momentul de cvadripol examinate mai sus.

Interacţiunea directă a nucleului cu cîmpul exterior este exprimată prin relaţia

$$\mathcal{H}_{zn} = -\gamma \mu_n \vec{H}_0 \vec{I}, \tag{114.IV}$$

energie care este de ordinul 10^{-1} cm^{-1} pentru $H = 10^3$ Gs.

În sfîrşit, termenul $\mathcal{H}_D$ descrie proprietăţile diamagnetice

$$\mathcal{H}_D = \frac{N e^2}{8 m c^2} \sum_i [\vec{H}_0 \vec{r}_i]^2 \tag{115.IV}$$

şi are valori foarte mici, de ordinul 10^{-4} cm^{-1}.

Din compararea ordinului de mărime al energiilor de interacţiune a diferiţilor termeni care intră în expresia hamiltonianului dat cu energia corespunzătoare termenului $\mathcal{H}_0$, se observă că toate aceste interacţiuni pot fi considerate ca nişte perturbaţii ale stărilor ionului liber, respectiv expresia hamiltonianului total va fi

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}', \tag{116.IV}$$

unde $\mathcal{H}'$ este suma tuturor celorlalţi termeni. Prin neglijarea termenilor de forma $-\frac{1}{3} \rho [L(L+1) S(S+1)]$, care dau numai o deplasare a sistemului de nivele energetice, expresia lui $\mathcal{H}'$ devine

$$\begin{aligned}\mathcal{H}' = {} & \lambda_1 (\vec{L}\vec{S}) - \rho (\vec{L}\vec{S})^2 + \mu_B \vec{H}_0 (\vec{L} + 2\vec{S}) + P \{ (\vec{L}\vec{I}) + \\ & + [\xi L(L+1) - \varkappa] (\vec{S}\vec{I}) - \frac{3}{2} \xi (\vec{L}\vec{S}) (\vec{L}\vec{I}) - \\ & - \frac{3}{2} \xi (\vec{L}\vec{I}) (\vec{L}\vec{S}) \} + Q \left[(\vec{L}\vec{I})^2 + \frac{1}{2} (\vec{L}\vec{I}) \right] - \gamma \mu_n (\vec{H}_0 \vec{I}),\end{aligned} \tag{117.IV}$$

unde

$$P = (2 \gamma \mu_B \mu_n)/r^3 \quad \text{şi} \quad Q = (3 \eta e^2 q)/2 I (2I - 1) r^3.$$

Considerînd acest hamiltonian ca o perturbaţie faţă de partea principală

$\mathcal{H}_0$ a hamiltonianului ionului paramagnetic, care nu depinde de spin, ci numai de coordonatele spațiale și de o serie de constante, se poate aplica teoria perturbațiilor pentru obținerea termenilor din $\mathcal{H}'$, luînd coordonatele de spin ca niște parametri și calculînd energia de perturbare cu ajutorul funcțiilor de undă care depind numai de coordonate.

Calculul hamiltonianului de spin se face în două cazuri distincte, și anume cînd starea fundamentală este un singlet orbital și cînd starea fundamentală este degenerată orbital.

Pentru exemplificarea calculului nivelelor energetice se va lua cazul cînd starea fundamentală este un singlet orbital.

Pentru calculul hamiltonianului de spin se folosesc formulele obișnuite pentru energia de perturbare de ordinul întîi și doi:

$$W_I = \langle 0 | \mathcal{H}' | 0 \rangle,$$

$$W_{II} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathcal{H}' | n \rangle \langle n | \mathcal{H}' | 0 \rangle}{E_n - E_0}. \qquad (118.IV)$$

Se poate observa că, în primă aproximație, termenul determinat de către elementele de matrice diagonale dă mărimea energiei exprimată prin operatori care nu conțin pe L, deoarece pentru singletul orbital $\vec{L} = 0$ și

$$\langle 0 | \vec{L} | 0 \rangle = \langle 0 | L_x | 0 \rangle + \langle 0 | L_y | 0 \rangle + \langle 0 | L_z | 0 \rangle = 0. \qquad (119.IV)$$

În acest caz, din expresia (117.IV), considerînd numai termenii de structură fină, energia de perturbare de ordinul întîi se va scrie

$$W_I = \lambda \langle 0 | \vec{L} \vec{S} | 0 \rangle - \rho \frac{1}{2} \langle 0 | L_i L_j + L_j L_i | 0 \rangle S_i S_j +$$

$$+ \mu_B \vec{H}_0 \langle 0 | \vec{L} | 0 \rangle + 2 \mu_B \vec{H}_0 \langle 0 | 0 \rangle \vec{S}. \qquad (120.IV)$$

Ținînd cont că

$$\langle 0_i' | L_i L_j + L_j L_i | 0 \rangle = \frac{2}{3} L (L+1) \delta_{ij} + l_{ij}, \qquad (121.IV)$$

cu $l_{ij} \neq 0$, se obține

$$W_I = - \rho l_{ij} S_i S_j + 2 \mu_B S_i \vec{H}_j \delta_{ij}. \qquad (122.IV)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În aproximația de ordinul doi se neglijează termenul în ρ de la interacțiunea spin-spin fiind mic, astfel că

$$W_{II} = -\sum_{n\neq 0}\frac{1}{E_n - E_0}\{[\langle 0|\lambda\vec{\mathbf{S}}\vec{\mathbf{L}}|n\rangle + \mu_B H_0\langle 0|\mathbf{L} + 2\vec{\mathbf{S}}|n\rangle][\langle n|\lambda\vec{\mathbf{S}}\vec{\mathbf{L}}|0\rangle + \mu_B H_0\langle n|\vec{\mathbf{L}} + 2\vec{\mathbf{S}}|0\rangle]\} =$$

$$= -\left[\sum_{n\neq 0}\left\{\frac{\lambda^2\langle 0|\mathbf{L}_i|n\rangle\mathbf{S}_i\langle n|\mathbf{L}_j|0\rangle\mathbf{S}_j}{E_n - E_0} + \right.\right.$$

$$+\lambda\mu_B H_j\frac{\langle 0|\mathbf{L}_i|n\rangle\mathbf{S}_i\langle n|\mathbf{L}_j + 2\mathbf{S}_j|0\rangle}{E_n - E_0} +$$

$$+\lambda\mu_B H_i\frac{\langle 0|\mathbf{L}_i + 2\mathbf{S}_i|n\rangle\langle n|\mathbf{L}_j|0\rangle\mathbf{S}_j}{E_n - E_0} +$$

$$\left.\left.+\mu_B^2 H_i H_j\frac{\langle 0|\mathbf{L}_i + 2\mathbf{S}_i|n\rangle\langle n|\mathbf{L}_j + 2\mathbf{S}_j|0\rangle}{E_n - E_0}\right\}\right]. \qquad (123.IV)$$

Elementele de matrice $\langle 0|\mathbf{S}_i|n\rangle = 0$, pentru că $\mathbf{S}_i$ nu operează asupra funcțiilor de undă ale stării orbitale și deci

$$W_{II} = -\lambda^2\sum_{n\neq 0}\frac{\langle 0|\mathbf{L}_i|n\rangle\langle n|\mathbf{L}_j|0\rangle}{E_n - E_0}\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j -$$

$$-2\lambda\mu_B\sum_{n\neq 0}\frac{\langle 0|\mathbf{L}_i|n\rangle\langle n|\mathbf{L}_j|0\rangle}{E_n - E_0}\mathbf{S}_i H_j -$$

$$-\mu_B^2\sum_{n\neq 0}\frac{\langle 0|\mathbf{L}_i|n\rangle\langle n|\mathbf{L}_j|0\rangle}{E_n - E_0}H_i H_j. \qquad (124.IV)$$

Dacă se notează cu

$$\Lambda_{ij} = \sum_{n\neq 0}\frac{\langle 0|\mathbf{L}_i|n\rangle\langle n|\mathbf{L}_j|0\rangle}{E_n - E_0}, \qquad (125.IV)$$

rezultă

$$W_{II} = -\lambda^2\Lambda_{ij}\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j - 2\lambda\mu_B\Lambda_{ij}\mathbf{S}_i H_j - \mu_B^2\Lambda_{ij}H_i H_j, \qquad (126.IV)$$

unde $\mu_B^2\Lambda_{ij}H_i H_j$ este o constantă pentru $H = \text{const.}$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prin însumarea expresiilor (122.IV) și (126.IV) pentru energiile de perturbare în cele două aproximații, rezultă

$$\mathcal{H}_S = W_I + W_{II} = -\rho\, l_{ij}\, S_i S_j + 2\,\mu_B\,\delta_{ij}\, S_i H_j - $$
$$- \lambda^2 \Lambda_{ij}\, S_i S_j - 2\,\lambda\,\mu_B\,\Lambda_{ij}\, S_i H_j = -(\rho\, l_{ij} + \lambda^2 \Lambda_{ij})\, S_i S_j +$$
$$+ \mu_B^2 (2\,\delta_{ij} - 2\,\lambda\,\Lambda_{ij})\, S_i H_j = D_{ij}\, S_i S_j + g_{ij}\,\mu_B\, S_i H_j, \qquad (127.IV)$$

unde

$$D_{ij} = -\rho\, l_{ij} - \lambda^2 \Lambda_{ij}, \quad \text{iar} \quad g_{ij} = 2\,\delta_{ij} - 2\,\lambda\,\Lambda_{ij}.$$

Factorii D_{ij}, g_{ij} sînt mărimi tensoriale $\| D_{ij} \|$, $\| g_{ij} \|$ care pot fi diagonalizate, depinzînd de forma funcției de undă și de cîmpul cristalin. În felul acesta, (127.IV) devine pentru cazul structurii fine

$$\mathcal{H}_S = g_{xx}\,\mu_B H_x S_x + g_{yy}\,\mu_B H_y S_y + g_{zz}\,\mu_B H_z S_z +$$
$$+ D_{xx} S_x^2 + D_{yy} S_y^2 + D_{zz} S_z^2. \qquad (128.IV)$$

Dacă se fac substituțiile:

$$D_z - \frac{D_x + D_y}{2} = D \quad \text{și} \quad \frac{D_x - D_y}{2} = E, \qquad (129.IV)$$

prin scăderea termenului constant $\left[\frac{D}{3} + \frac{D_x + D_y}{2}\right] S^2$ rezultă

$$\mathcal{H}_S = \mu_B (g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{zz} H_z S_z) +$$
$$+ D\left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)\right] + E(S_x^2 - S_y^2), \qquad (130.IV)$$

expresie valabilă pentru simetrii mai joase decît cea axială.

Pentru o simetrie axială $g_{xx} = g_{yy} = g_\perp$; $g_{zz} = g_\parallel$ și $S_x^2 = S_y^2$ și deci rezultă

$$\mathcal{H}_S = g_\parallel\,\mu_B H_z S_z + g_\perp\,\mu_B (S_x H_x + S_y H_y) +$$
$$+ D\left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)\right]. \qquad (131.IV)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În acest fel, expresiile (130.IV) și (131.IV) dau forma hamiltonianului de spin pentru structura fină.

Pentru calculul nivelelor de energie ale ionului paramagnetic în cîmp cristalin, adică valorile proprii ale hamiltonianului de spin, trebuie avut în vedere că ele vor depinde de unghiul dintre axa de simetrie a cîmpului cristalin și direcția cîmpului magnetic exterior (fig. 22.IV).

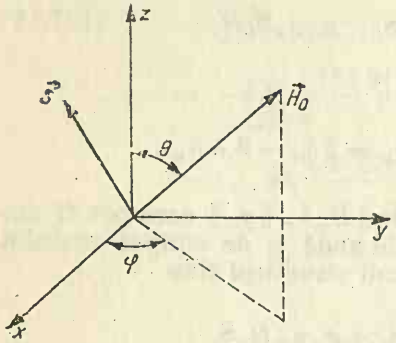


Fig. 22.IV

2.3.3.1. *Diagonalizarea hamiltonianului de spin.* Pentru a se putea aplica metoda perturbațiilor pînă la aproximația de ordinul doi, este necesară diagonalizarea hamiltonianului de spin [99]. Aceasta înseamnă o rotație a sistemului de coordonate x, y, z care coincid cu axele de simetrie ale cîmpului cristalin, astfel ca axa z (axa de simetrie C) a cîmpului cristalin să devină paralelă cu cîmpul magnetic static $\vec{H}_0$. Dacă noul sistem de coordonate se notează x', y', z', rotația generală a sistemului de coordonate se va face cu transformările Euler :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 \\ \alpha_3 & \beta_3 & \gamma_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \qquad (132.IV)$$

unde α_i, β_i și γ_i sînt cosinușii directori, exprimați în funcție de unghiurile lui Euler φ', θ', ψ'.

Pentru că direcția lui S nu coincide cu direcția lui $\vec{H}_0$ (după rotația $\vec{H}_0 \parallel z'$), componentele S_i ($i = x, y, z$) ale spinului trebuie exprimate în funcție de componentele sale în noul sistem de coordonate S'_x, S'_y S'_z :

$$\begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 \\ \alpha_3 & \beta_3 & \gamma_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S'_x \\ S'_y \\ S'_z \end{pmatrix}, \qquad (133.IV)$$

BCU IAȘI - CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

componentele cîmpului $\vec{H}_0$ fiind date în coordonate sferice. În felul acesta, termenul Zeeman din hamiltonianul de spin (131.IV) se va scrie

$$\begin{aligned} & g_{\parallel}\mu_B H_z S_z + g_{\perp}\mu_B (H_x S_x + H_y S_y) = \\ & = g_{\perp}\mu_B H_0 \sin\theta\cos\varphi\,[S'_x(\cos\psi'\cos\varphi' - \\ & - \sin\psi'\cos\theta'\sin\varphi') - S'_y(\sin\psi'\cos\varphi' + \\ & + \cos\psi'\cos\theta'\sin\varphi' + S'_z\sin\theta'\sin\varphi' + \\ & + g_{\perp}\mu_B H_0 \sin\theta\sin\varphi\,[S'_x(\cos\psi'\sin\varphi' + \\ & + \sin\psi'\cos\varphi'\cos\theta') - S'_y(\sin\psi'\sin\varphi' - \\ & - \cos\psi'\cos\theta'\cos\varphi') - S'_z\sin\theta'\cos\varphi'] + \\ & + g_{\parallel}\mu_B H_0\cos\theta\,[S'_x\sin\theta'\sin\psi' + \\ & + S'_y\cos\psi'\sin\theta' + S'_z\cos\theta']. \end{aligned} \tag{134.IV}$$

Dacă se observă că în simetria axială a cîmpului cristalin nivelele energetice nu trebuie să depindă de φ, se poate alege $\varphi = 0$ și termenul în S_x se anulează. Pentru ca în hamiltonian să nu avem termeni în S'_x și S'_y, care sînt nediagonali, se egalează cu zero coeficienții lor și se obțin două ecuații în φ', θ', ψ' ca necunoscute:

$$\begin{aligned} & g_{\parallel}\cos\theta\sin\psi'\sin\theta' + g_{\perp}\sin\theta\cos\psi'\cos\varphi' - \\ & - g_{\perp}\sin\theta\sin\psi'\cos\theta'\sin\varphi' = 0, \\ & g_{\parallel}\cos\theta\cos\psi'\sin\theta' - g_{\perp}\sin\theta\sin\psi'\cos\varphi' - \\ & - g_{\perp}\sin\theta\cos\psi'\cos\theta'\sin\varphi' = 0. \end{aligned} \tag{135.IV}$$

Înmulțind prima ecuație cu $\sin\psi'$, iar a doua cu $\cos\psi'$ și adunînd, rezultă

$$g_{\parallel}\cos\theta\sin\theta' = g_{\perp}\sin\theta\cos\theta'\sin\varphi'. \tag{136.IV}$$

Înmulțind apoi prima ecuație (135.IV) cu $\cos\psi'$, iar a doua cu $-\sin\psi'$ și adunînd, se obține

$$g_{\perp}\sin\theta\cos\varphi' = 0. \tag{137.IV}$$

Din ultima relație, pentru θ și $g_{\perp} \neq 0$ rezultă $\varphi' = \frac{\pi}{2}$ și de aici

$$\operatorname{tg}\theta' = \frac{g_{\perp}}{g_{\parallel}}\operatorname{tg}\theta. \tag{138.IV}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Relaţiile (136.IV) şi (137.IV) nedepinzînd de ψ', acesta se poate alege arbitrar, în particular $\psi' = \frac{\pi}{2}$. Astfel, cu valorile $\varphi = 0$, $\varphi' = \frac{\pi}{2}$ şi $\operatorname{tg} \theta' = \frac{g_\perp}{g_\parallel} \operatorname{tg} \theta$, determinate din condiţiile de diagonalizare, matricea transformării de rotaţie se reduce la

$$A = \begin{pmatrix} \cos\theta' & 0 & -\sin\theta' \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta' & 0 & \cos\theta' \end{pmatrix} \tag{139.IV}$$

şi componentele S_i devin

$$\begin{aligned} S_x &= S'_x \cos\theta' - S'_z \sin\theta', \\ S_y &= S'_y, \\ S_z &= S'_z \sin\theta' + S'_z \cos\theta'. \end{aligned} \tag{140.IV}$$

Dacă se face notaţia $g^2 = g_\parallel^2 \cos^2\theta + g_\perp^2 \sin^2\theta$, se pot obţine relaţiile

$$\sin\theta' = \frac{g_\perp}{g} \sin\theta; \quad \cos\theta' = \frac{g_\parallel}{g} \cos\theta, \tag{141.IV}$$

astfel încît, cu ajutorul relaţiilor (140.IV) şi (141.IV), hamiltonianul de spin diagonalizat va deveni

$$\begin{aligned} &g_\parallel \mu_B H_z S_z + g_\perp \mu_B H_x S_x + g_\perp \mu_B H_y S_y = \\ &\quad = \mu_B H_0 S_z \frac{g_\parallel^2 \cos^2\theta + g_\perp^2 \sin^2\theta}{g} = g \mu_B H_0 S_z. \end{aligned} \tag{142.IV}$$

Termenul de structură fină din hamiltonian se transformă în mod analog:

$$\begin{aligned} D\left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)\right] &= D\left[S_x'^2 \sin^2\theta' + S_z'^2 \cos^2\theta' + \right. \\ &+ S'_x S'_z \cos\theta' \sin\theta' + S'_z S'_x \cos\theta' \sin\theta' - \\ &\left. - \frac{1}{3} S(S+1)\right] = D\left[S_x'^2 \sin^2\theta' + S_z'^2 \cos^2\theta' + \right. \\ &\left. + (S'_x S'_z + S'_z S'_x) \cos\theta' \sin\theta' - \frac{1}{3} S(S+1)\right]. \end{aligned} \tag{143.IV}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Termenii din paranteza pătrată se vor transforma astfel:

$$D\left[S_z'^2\cos^2\theta' + S_x'^2\sin^2\theta' - \frac{1}{3}S(S+1)\right] =$$

$$= D\left[S_z'^2\cos^2\theta + S_x'^2\sin^2\theta - \frac{1}{2}S(S+1) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{6}S(S+1)\right] = D\left[S_z'^2\cos^2\theta' - \right.$$

$$- \frac{S_x'^2 + S_y'^2 + S_z'^2}{2} + \left(\frac{S_x'^2 + S_y'^2}{2} + \frac{S_x'^2 - S_y'^2}{2}\right)\sin^2\theta' + \left.\right.$$

$$\left. + \frac{1}{6}S(S+1)\right] = D\left[S_z'^2\cos^2\theta' - \right.$$

$$- \frac{S_x'^2 + S_y'^2}{2}(1 - \sin^2\theta') - \frac{S_z'^2}{2} + \left.\right.$$

$$+ \frac{S_x'^2 - S_y'^2}{2}\sin^2\theta' + \frac{1}{6}S(S+1) + \frac{S_z'^2}{2}\cos^2\theta' - \left.\right.$$

$$\left. - \frac{S_z'^2}{2}\cos^2\theta'\right] = D\left[3S_z'^2\cos^2\theta' - S(S+1)\cos^2\theta' - \right.$$

$$\left. - S_z'^2 + \frac{1}{3}S(S+1) + \sin^2\theta'\cdot\frac{S_x'^2 - S_y'^2}{2}\right] =$$

$$= \frac{D}{2}(3\cos^2\theta' - 1)\left[S_z'^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] +$$

$$+ \sin^2\theta'\cdot\frac{D}{2}\left[\left(\frac{S_+ + S_-}{2}\right)^2 - \left(\frac{S_+ - S_-}{2\,i}\right)^2\right] =$$

$$= \frac{D}{2}(3\cos^2\theta' - 1)\left[S_z'^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] +$$

$$+ \frac{D}{4}\sin^2\theta'(S_+^2 + S_-^2), \qquad (144.IV)$$

unde

$$S_x' = \frac{S_+ + S_-}{2}\ ;\quad S_y' = \frac{S_+ - S_-}{2\,i}.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În mod analog se transformă şi termenul rămas :

$$(S'_x S'_z + S'_z S'_x) \cos\theta' \cdot \sin\theta' =$$

$$= \frac{1}{2} \sin 2\theta' \left[S_+ \left(S'_z + \frac{1}{2} \right) + S_- \left(S'_z - \frac{1}{2} \right) \right]. \qquad (145.IV)$$

În acest fel se obţine hamiltonianul de spin diagonalizat pentru structura fină şi interacţiunea Zeeman :

$$\mathcal{H}_S = g \mu_B H_0 S'_z + \frac{1}{2} D (3 \cos^2\theta' - 1) \left[S'^2_z - \frac{1}{3} S(S+1) \right] +$$

$$+ \frac{D}{2} \sin 2\theta' \left[S^+ \left(S'_z + \frac{1}{2} \right) + S_- \left(S'_z - \frac{1}{2} \right) \right] +$$

$$+ \frac{D}{4} \sin^2\theta' (S^2_+ + S^2_-), \qquad (146.IV)$$

unde

$$g = (g^2_{\parallel} \cos^2\theta + g^2_{\perp} \sin^2\theta)^{\frac{1}{2}}. \qquad (147.IV)$$

2.3.3.2. *Calculul nivelelor de energie.* Pentru calculul nivelelor de energie ale ionului paramagnetic se foloseşte teoria perturbaţiilor, scriind hamiltonianul de spin sub forma

$$\mathcal{H}_S = \mathcal{H}^0_S + \mathcal{H}^z_S, \qquad (148.IV)$$

unde ca termen neperturbat $\mathcal{H}^0_z$ se ia termenul Zeeman :

$$\mathcal{H}^0_S = g \mu_B H_0 S_z, \qquad (149.IV)$$

iar ca termen perturbator $\mathcal{H}^z_S$, termenul de structură fină şi hiperfină.

În baza aproximaţiei de ordinul întîi şi doi, energia se poate scrie

$$E_M = E^0_M + E^I_M + E^{II}_M. \qquad (150.IV)$$

Funcţiile de undă pentru calculul elementelor de matrice ale hamiltonianului neperturbat se obţin rezolvînd ecuaţia

$$\mathcal{H}^0_S | M \rangle = E^0_M | M \rangle, \qquad (151.IV)$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care dă

$$E_M^0 = g\,\mu_B\,H_0\,M. \tag{152.IV}$$

Conform teoriei perturbaţiilor,

$$E_M^{\mathrm{I}} = \langle M|\,\mathcal{H}_S'|\,M\rangle;\; E_M^{\mathrm{II}} = -\sum_{M,\,M'}\frac{|\langle M|\,\mathcal{H}_S'|\,M'\rangle|^2}{E_M - E_{M'}}, \tag{153.IV}$$

$$E_M^{\mathrm{I}} = \langle M|\,\mathcal{H}_S'|\,M\rangle = \frac{1}{2}D\,(3\cos^2\theta' - 1)\langle M|\left[S_z'^2 - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{3}S\,(S+1)\right]|\,M\rangle + \frac{D}{2}\sin 2\,\theta'\langle M|\left[S_+\left(S_z' + \frac{1}{2}\right) + \right.$$

$$\left. + S_-\left(S_z' - \frac{1}{2}\right)\right]|\,M\rangle + \frac{D}{4}\sin^2\theta'\langle M|\,S_+^2 + S_-^2|\,M\rangle. \tag{154.IV}$$

Folosind relaţiile

$$S_z\,|\,M\rangle = M|\,M\rangle,$$

$$S_+|\,M\rangle = \sqrt{(S-M)(S+M+1)}\;|\,M+1\rangle,$$

$$S_-|\,M\rangle = \sqrt{(S+M)(S-M+1)}\;|\,M-1\rangle \tag{155.IV}$$

şi $\langle M|\,M\rangle = 1;\;\; \langle M|\,M'\rangle = 0,$

se obţine

$$\frac{D}{2}(3\cos^2\theta' - 1)\langle M|\left[S_z'^2 - \frac{1}{3}S\,(S+1)\right]|\,M\rangle =$$

$$= \frac{D}{2}(3\cos^2\theta' - 1)\left[M^2 - \frac{1}{3}S\,(S+1)\right],$$

$$\frac{D}{2}\sin^2 2\,\theta'\langle M|\,S_+\left(S_z' + \frac{1}{2}\right)|\,M\rangle = 0,$$

$$\frac{D}{2}\sin 2\,\theta'\langle M|\,S_-\left(S_z' - \frac{1}{2}\right)|\,M\rangle = 0,$$

$$\frac{D}{2}\sin\theta'\langle M|\,(S_+^2 + S_-^2)|\,M\rangle = 0, \tag{156.IV}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de unde

$$E_M^{\mathrm{I}} = \frac{D}{2}(3\cos^2\theta - 1)\left[M^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right]. \qquad (157.\mathrm{IV})$$

Pentru perturbaţia de ordinul doi vor fi calculate elementele de matrice $\langle M|\mathcal{H}_S^2|M'\rangle$, unde $M' \neq M$. Rezultă

$$\langle M|\mathcal{H}_S^2|M'\rangle = \frac{D}{2}(3\cos^2\theta' - 1)\langle M|\left[S_z'^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right]|M'\rangle +$$

$$+ \frac{D}{2}\sin 2\theta'\langle M|S_+\left(S_z + \frac{1}{2}\right)|M'\rangle + \frac{D}{2}\sin 2\theta' \cdot$$

$$\cdot\langle M|S_-\left(S_z' - \frac{1}{2}\right)|M'\rangle + \frac{D}{4}\sin^2\theta'\langle M|S_+^2|M'\rangle +$$

$$+ \frac{D}{4}\sin^2\theta'\langle M|S_-^2|M'\rangle = \frac{D}{2}\sin 2\theta'\left(M - \frac{1}{2}\right)[S(S+1) -$$

$$- M(M-1)]^{1/2} + \frac{D}{2}\sin 2\theta'\left(M + \frac{1}{2}\right)[S(S+1) -$$

$$- M(M+1)]^{1/2} + \frac{D}{4}\sin^2\theta'\,[S(S+1) - M(M+1)]^{1/2} \cdot$$

$$\cdot [S(S+1) - (M+1)(M+2)]^{1/2} +$$

$$+ \frac{D}{4}\sin^2\theta'[S(S+1) - M(M-1)]^{1/2}[S(S+1) -$$

$$- (M-1)(M-2)]^{1/2}, \qquad (158.\mathrm{IV})$$

astfel că

$$E_M^{\mathrm{II}} = -\frac{1}{g\mu_B H_0}\frac{D^2}{4}\sin^2 2\theta'\left(M + \frac{1}{2}\right)^2[S(S+1) - M(M+1)] +$$

$$+ \frac{1}{g\mu_B H_0}\frac{D^2}{4}\sin^2 2\theta'\left(M - \frac{1}{2}\right)^2[S(S+1) - M(M+1)] -$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$-\frac{1}{2g\mu_B H_0}\frac{D^2}{16}\sin^4\theta'[S(S+1)-M(M+1)][S(S+1)-$$

$$-M(M+1)(M+2)]+\frac{1}{2g\mu_B H_0}\frac{D^2}{16}\sin^4\theta'[S(S+1)-$$

$$-M(M-1)][S(S+1)-(M-1)(M-2)]=$$

$$=\frac{D^2\sin^2 2\theta'}{4g\mu_B H_0}\left\{\left(M-\frac{1}{2}\right)^2[S(S+1)-M(M-1)]-\right.$$

$$\left.-\left(M+\frac{1}{2}\right)^2[S(S+1)-M(M+1)]\right\}+\frac{D^2\sin^4\theta'}{8g\mu_B H_0}\cdot$$

$$\cdot M\left[2S(S+1)-2\left(M+\frac{1}{2}\right)\right]. \qquad (159.IV)$$

În final se obține

$$E_M=E_M^0+E_M^I+E_M^{II}=g\mu_B H_0 M+$$

$$+\frac{D}{2}(3\cos^2\theta'-1)\left[M^2-\frac{1}{3}S(S+1)+\right.$$

$$+\frac{D^2\sin^2 2\theta'}{4g\mu_B H_0}\left\{\left(M-\frac{1}{2}\right)^2[S(S+1)-M(M-1)]-\right.$$

$$\left.\left.-\left(M+\frac{1}{2}\right)^2[S(S+1)-M(M+1)]\right\}+\right.$$

$$+\frac{D^2\sin^4\theta'}{8g\mu_B H_0}M\left[2S(S+1)-2\left(M+\frac{1}{2}\right)\right]. \qquad (160.IV)$$

Prin înlocuirea lui θ' în funcție de θ din relațiile $\cos\theta'=\frac{g_\parallel\cos\theta}{g}$ și $\sin\theta'=\frac{g_\perp\sin\theta}{g}$, rezultă

$$E_M=g\,\mu_B H_0 M+\frac{D}{2}\left[\frac{3g_\parallel^2\cos^2\theta}{g^2}-1\right]\left[M^2-\frac{1}{3}S(S+1)\right]+$$

$$+\frac{D^2}{g\mu_B H_0}\left(\frac{(g_\parallel g_\perp\cos\theta\sin\theta)}{g^2}\right)^2\left\{\left(M-\frac{1}{2}\right)^2[S(S+1)-M(M-1)]-\right.$$

$$\left.-\left(M+\frac{1}{2}\right)^2[S(S+1)-M(M+1)]\right\}+$$

$$+\frac{D^2}{8g\mu_B H_0}\left(\frac{g_\perp\sin\theta}{g}\right)^4 M\left[2S(S+1)-2\left(M+\frac{1}{2}\right)\right]. \qquad (161.IV)$$

BCU ACADEMIA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

Diferența de energie dintre două nivele E_M și E_{M-1} corespunzătoare tranziției de rezonanță (pentru interacțiunea fină a spectrului) va fi

$$h\nu = E_M - E_{M-1} = g\mu_B H_0 + D\left(M - \frac{1}{2}\right)\left(\frac{3g_\parallel^2 \cos^2\theta}{g^2} - 1\right) -$$

$$- \frac{D^2}{2g\mu_B H_0}\left(\frac{g_\parallel g_\perp \sin\theta\cos\theta}{g^2}\right)^2 [4S(S+1) - 24M(M-1) - 9] +$$

$$+ \frac{D^2}{8g\mu_B H_0} \cdot \frac{g_\perp^2 \sin^2\theta}{g^2} [2S(S+1) - 6M(M-1) - 3], \qquad (162.IV)$$

iar valoarea cîmpului la care va apărea tranziția de rezonanță este

$$H_0 = H_0' - \frac{D}{g\mu_B}\left(M - \frac{1}{2}\right)\left(3\frac{g_\parallel^2}{g^2}\cos^2\theta - 1\right) +$$

$$+ \left(\frac{D}{g\mu_B}\right)^2 \frac{1}{2H_0}\left(\frac{g_\parallel g_\perp \sin\theta\cos\theta}{g^2}\right)^2 [4S(S+1) - 24M(M-1) - 9] -$$

$$- \left(\frac{D}{g\mu_B}\right)^2 \frac{1}{8H_0}\left(\frac{g_\perp \sin\theta}{g}\right)^4 [2S(S+1) - 6M(M-1) - 3], \qquad (163.IV)$$

unde $H_0' = h\nu/g\mu_B$.

2.3.3.3. *Hamiltonianul de spin în cazul general.* Luînd în considerare totalitatea interacțiunilor ionului paramagnetic în faza condensată [100], hamiltonianul din expresia (117.IV) se transcrie printr-un procedeu analog celui prezentat pentru deducerea expresiei (122.IV):

$$\mathcal{H}_S = 2\mu_B(\delta_{ij} - \Lambda_{ij}) H_i S_j + \{-\lambda^2 \Lambda_{ij} - \rho l_{ij}\} S_i S_j -$$

$$- P[\varkappa\delta_{ij} + 3\xi l_{ij} + 2\lambda\Lambda_{ij} - 3\xi\lambda u_{ij}] S_i I_j +$$

$$+ g' l_{ij} I_i I_j - (\gamma\mu_n + 2P\Lambda_{ij}\mu_B) H_i I_j - \mu_B^2 \Lambda_{ij} H_i H_j, \qquad (164.IV)$$

unde au fost neglijați termenii proporționali cu ρ^2, Q^2, P^2, care de obicei sînt foarte mici. Expresia tensorului u_{ij} este de forma

$$u_{ij} = -\frac{1}{2} i\varepsilon_{ikl} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|L_i|n\rangle\langle n|L_j L_k + L_k L_j|0\rangle}{E_n - E_0}, \qquad (165.IV)$$

BCU ASE CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

celelalte mărimi fiind cunoscute. Sub formă restrînsă, hamiltonianul se scrie

$$\mathcal{H}_S = \mu_B g_{ij} H_i S_j + D_{ij} S_i S_j + A_{ij} S_i I_j + \\ + Q_{ij} I_i I_j - (\gamma\mu_n + R_{ij}) H_i I_j - \mu_B^2 \Lambda_{ij} H_i H_j, \qquad (166.IV)$$

unde

$$R_{ij} = 2P\mu_B \Lambda_{ij},$$
$$Q'_{ij} = Ql_{ij},$$
$$A_{ij} = P[\varkappa\delta_{ij} + 3\xi l_{ij} + 2\lambda\Lambda_{ij} - 3\xi\lambda u_{ij}]. \qquad (167.IV)$$

În relaţia (166.IV), termenul $A_{ij}S_iI_j$ caracterizează structura hiperfină, A_{ij} fiind *constanta de structură hiperfină*. Aportul la structura hiperfină îl aduc electronii s neîmperecheaţi ($\varkappa$), momentele orbitale (l_{ij}) şi interacţiunea slabă spin-orbită ($\lambda\Lambda_{ij}$). Termenul Q'_i,I_iI_j corespunde interacţiunii de cvadripol de ordinul întîi. Deoarece valoarea sa este mai mică, termenii de ordin superior se neglijează. Termenul $(\gamma\mu_n + R_{ij})\, H_iI_j$ descrie interacţiunea magnetică directă dintre cîmpul exterior şi nucleu ($\gamma\mu_nH_iI_j$) şi interacţiunea anizotropă ($2P\Lambda_{ij}\mu_BH_iI_j$), iar ultimul ($\mu_B^2\Lambda_{ij}H_iH_j$) nu conţine variabilele de spin şi de aceea se neglijează.

În cazul unei simetrii ridicate, de exemplu la simetria axială, hamiltonianul primeşte o formă simplă:

$$\mathcal{H}_{S(\text{axial})} = \mu_B[g_{\parallel}H_zS_z + g_{\perp}(H_xS_x + H_yS_y)] + D\left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] + AS_zI_z +$$

$$+ B(S_xI_x + S_yI_y) + Q'\left[I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1) - R_{\parallel}I_zH_z - R_{\perp}(I_xH_x + I_yH_y) -\right.$$

$$- \gamma\mu_n(I_xH_x + I_yH_y + I_zH_z), \qquad (168.IV)$$

iar pentru simetria cubică

$$\mathcal{H}_{S(\text{cubic})} = g\mu_B(\vec{H}\vec{S}) + A(\vec{S}\vec{I}) - R(\vec{I}\vec{H}) - \gamma\mu_n(\vec{H}\vec{I}). \qquad (169.IV)$$

În deducerea expresiilor pentru hamiltonianul de spin s-a presupus că starea fundamentală a ionului paramagnetic este un singlet orbital. Cînd starea fundamentală este degenerată, problema este mai complicată, dar cazul intervine foarte rar.

2.3.3.4. *Parametrii hamiltonianului de spin.* Parametrii care intră în componenţa hamiltonianului de spin în forma descrisă mai sus sînt în general accesibili măsurătorilor.

Parametrul g_{ij}, numit şi factor de despicare spectroscopică, este o mărime tensorială care depinde de interacţiunea spin-orbită şi de asemenea de simetria cîmpului cristalin, variind pentru diferite orientări ale cristalului în cîmpul magnetic exterior, astfel că numărul valorilor principale ale factorului g este determinat de simetria cristalului. În cazul cristalelor cubice, g este izotrop şi are o singură valoare, în cazul simetriei axiale este caracterizat prin două valori ($g_{\parallel}$, $g_{\perp}$), iar pentru simetrii mai scăzute are trei valori (g_x, g_y, g_z).

Parametrul D_{ij} este constanta de structură fină, care de asemenea depinde de simetria şi de orientarea cristalului în cîmp.

Parametrul A_{ij} este tensorul de despicare hiperfină, fiind în general anizotrop, şi are o mare importanţă pentru calculul unor constante atomice şi nucleare.

2.4. *Metodica experimentală în RES*

În cadrul metodei de rezonanţă electronică de spin, tranziţiile electronice între subnivelele despicate ca urmare a dispunerii substanţei într-un cîmp magnetic exterior de intensitate H_0 sînt stimulate prin aplicarea unui cîmp electromagnetic oscilant, a cărui frecvenţă ν este dată de expresia $h\nu = g\mu_B H_0$.

Conform legii de distribuţie a lui Boltzmann la echilibru, care dă raportul numărului de particule de pe cele două subnivele energetice, la temperatura camerei diferenţa de populaţie dintre cele două subnivele este foarte mică. Rezultă că energia absorbită de electroni de la cîmpul electromagnetic este foarte mică şi măsurarea ei apare dificilă. Creşterea cantităţii de energie absorbită poate fi realizată prin mărirea cantităţii de substanţă paramagnetică, deci a numărului de spini neîmperecheaţi. O altă posibilitate constă în coborîrea temperaturii probei şi în creşterea cîmpului magnetic exterior. Cel din urmă fapt conduce, conform relaţiei de mai sus, la creşterea frecvenţei cîmpului electromagnetic în domeniul de microunde. Benzile de frecvenţă folosite în mod curent în rezonanţa electronică sînt banda X (5,2 — 19 GHz), banda K (19 — 36 GHz) şi banda Q (36 — 46 GHz), corespunzător cîmpurilor de 3 000, 9 000 şi 18 000 Oe.

Proba este introdusă într-un rezonator de microunde. Spectrometrele pentru observarea RES se pot acorda fie pe componenta magnetizării $\chi' H_1$ (care corespunde la schimbarea frecvenţei de rezonanţă), fie pe $\chi'' H_1$ (care corespunde la schimbarea factorului de calitate Q al rezonatorului). Semnalul de absorbţie de rezonanţă va fi proporţional cu $\chi'' H_1$, iar cel de dispersie cu $\chi' H_1$. Schema de principiu pentru un spectrograf de RES este dată în figura 23.IV.

Pentru crearea cîmpului magnetic de microunde este necesară generarea oscilaţiilor electromagnetice de frecvenţă ultraînaltă, cu o mare

stabilitate a frecvenței și a puterii de emisie. Generatoarele de microunde, care oscilează la frecvențe peste 4 000 MHz, folosesc tuburi oscilatoare cu modulație de viteză a electronilor (clistron, magnetron, tub cu undă progresivă sau tub cu undă regresivă). În construcția generatoarelor folosite la spectrometre de RES, cel mai frecvent se folosește clistronul reflex. Clistroanele au în general o putere mică (30 mW) și un randament destul

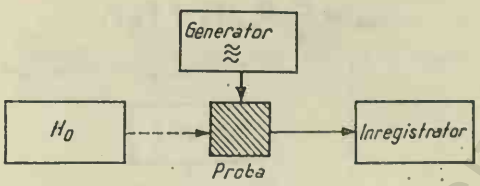


Fig. 23.IV

de scăzut. Transmiterea energiei de microunde se realizează prin intermediul ghidurilor de undă. Acestea sînt formate din conducte tubulare conductoare, în care energia se propagă sub forma undelor electromagnetice. În funcție de frecvența microundelor se aleg dimensiunile geometrice ale ghidului, care va funcționa la o frecvență critică bine determinată (modul fundamental).

O cavitate rezonatoare se poate obține prin scurtcircuitarea unui ghid la capete cu două plane normale la axa ghidului.

În spectrometrele RES, cavitatea rezonatoare este folosită pentru a crea un cîmp magnetic de u.î.f., loc în care este dispusă proba paramagnetică. După felul și construcția cavităților, acestea pot fi de reflexie și de transmisie. În primele, energia electromagnetică care intră în cavitate este absorbită de probă și parțial reflectată, variația energiei reflectate indicînd cantitatea de energie absorbită de probă, iar în al doilea caz energia care intră în cavitate este transmisă mai departe, fiind de asemenea înregistrată variația acesteia față de energia incidentă.

După felul cavității de rezonanță folosite, spectrometrele de rezonanță electronică se împart în două categorii : spectrometre cu cavitate de reflexie și spectrometre cu cavitate de transmisie. Dacă frecvența semnalului nu se modifică de la generator la detector, spectrometrele se numesc de tip direct, iar dacă folosesc principiul heterodinării semnalului se numesc de tip heterodină.

2.4.1. Spectrometre de tip direct

2.4.1.1. *Spectrometre cu cavitate de reflexie.* O schemă de principiu a acestui tip de spectrometru este dată în figura 24.IV. Energia oscilatorului de microunde intră în cavitatea care conține proba și este parțial reflectată.

În acest caz, observarea fenomenului de rezonanță se bazează pe modificarea coeficientului de reflexie al rezonatorului. În T-ul magic, energia generatorului se împarte între brațele I și II și se reflectă parțial în funcție de coeficienții de reflexie Γ ai ramurilor, dintre care numai la unul dintre ei (II) variază în cazul absorbției. Energia absorbită de detector este dată de

$$E_{det} = \frac{1}{4} E_{gen}(\Gamma_I + \Gamma_{II})^2. \qquad (170.IV)$$

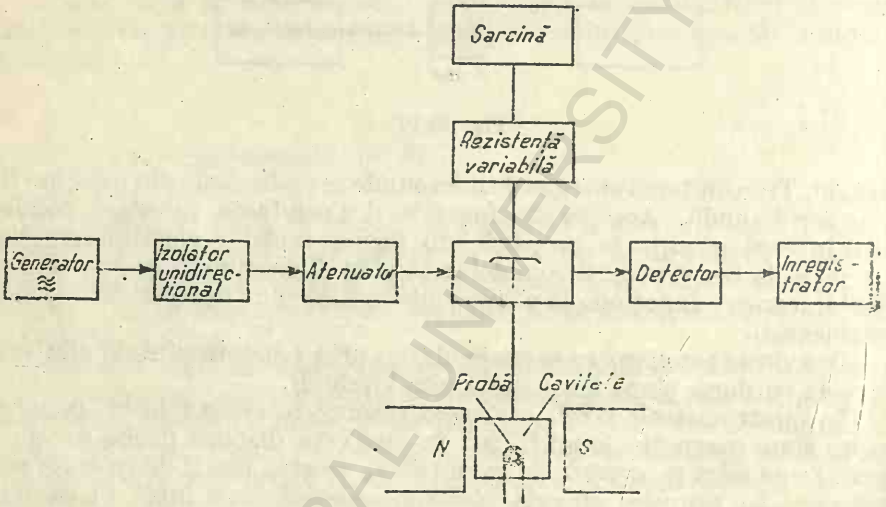


Fig. 24.IV

În cazul cînd semnalele din cele două brațe vor fi în antifază, semnalul primit de detector se obține prin diferența celor două semnale. La rezonanță, variația tensiunii detectate atinge o valoare maximă și este dată de expresia

$$(\Delta U_{det})_{max} = -\frac{1}{4} \chi'' Q_0 \zeta (G E_0 R_{det})^{1/2}, \qquad (171.IV)$$

unde Q_0 este factorul de calitate al cavității, G coeficientul de transformare, R_{det} rezistența de ieșire a detectorului, ζ factorul de umplere a cavității.

2.4.1.2. *Spectrometre cu cavitate de transmisie.* O schemă a acestui tip de spectrometru este dată în figura 25.IV. În acest caz, energia oscilatorului de microunde trece prin cavitatea care conține proba și, în condițiile de

rezonanţă, este absorbită parţial de probă. Valoarea maximă a tensiunii ieşite la detector va fi în urma absorbţiei $(\Delta U_{det})_{max}$ analogă expresiei (171.IV) de la spectrometrele cu cavitate de reflexie.

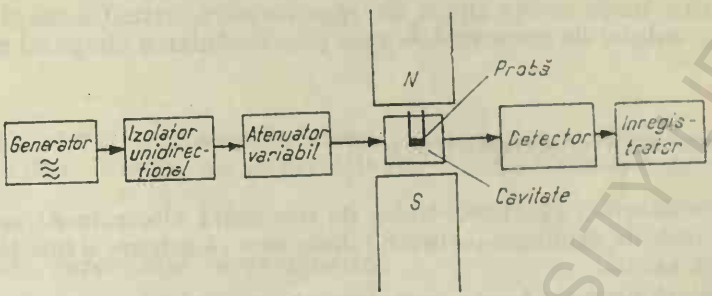


Fig. 25.IV

2.4.2. Spectrometre de tip heterodină

Acest tip de spectrometre se bazează pe principiul heterodinării semnalului de rezonanţă. În figura 26.IV este dată o schemă de principiu a unui astfel de spectrometru. Semnalele de la generatorul principal ν_1 şi cel ajutător ν_2 mixează pe dioda de amestec *1*, creînd un semnal $(\nu_1 + \nu_2)$,

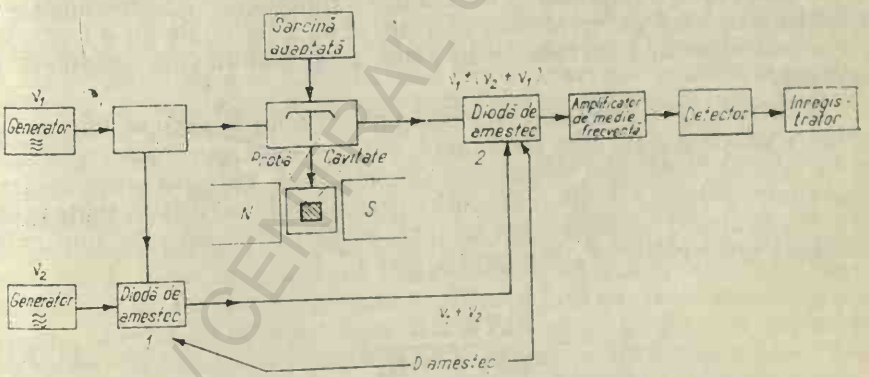


Fig. 26.IV

iar acest semnal pe dioda de amestec *2* mixează cu semnalul principal ν_1, dînd un semnal de medie frecvenţă ν_2, care apoi se amplifică şi se detectează. Amplificatorul de frecvenţă medie trebuie să aibă o bandă mai largă decît este necesar pentru transmiterea semnalului de absorbţie fără distorsiuni. Acest fapt este necesar din cauza fluctuaţiei frecvenţei atît a generatorului principal, cît şi a generatorului ajutător. Cerinţele de stabili-

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

zare în cazul spectrometrelor de tip heterodină sînt mult mai greu de realizat decît în cazul spectrometrelor de tip direct; de aceea spectrometrele de tip heterodină nu se întrebuinţează decît în anumite cazuri şi în special la cercetări de rezonanţă pentru linii foarte înguste.

Pentru toate aceste tipuri de spectrometre, vizualizarea şi înregistrarea semnalului de rezonanţă se face prin modularea cîmpului magnetic static.

2.4.3. Parametrii spectrometrelor RES

În construcţia spectrometrelor de rezonanţă electronică trebuie rezolvate o serie de probleme de ordin tehnic care să asigure o funcţionare la parametrii ceruţi.

O primă condiţie foarte importantă în acest sens este crearea unui cîmp magnetic static cît mai constant şi mai omogen. Cerinţele faţă de magnetul folosit sînt determinate de caracterul spectrului studiat. Dacă se studiază radicali liberi în corpuri solide, amorfe sau sticloase, lărgimea liniei este de obicei mai mare de 2 Oe şi deci magnetul trebuie să dea în volumul probei o neomogenitate mai mică de 0,1 Oe. Pentru studiul substanţelor în soluţie, unde liniile sînt mult mai subţiri, neomogenitatea nu poate fi mai mare de 1 mOe, iar datorită timpului mare de studiu este necesară o mare stabilitate în timp a cîmpului.

O altă cerinţă importantă a unei bune funcţionări a spectrometrelor este obţinerea unei puteri de la generatorul de microunde cu o frecvenţă cît mai stabilizată, folosindu-se în acest scop stabilizarea automată de frecvenţă.

În sfîrşit, este necesară, datorită puterii mici la care se lucrează, o eliminare maximă a surselor de zgomot, care în cazul spectrometrelor RES sînt în special fluctuaţia curentului detectorului, variaţia puterii şi frecvenţei clistronului şi vibraţiile mecanice (mai ales ale cavităţii), toate aceste fenomene limitînd sensibilitatea instrumentului. Numărul de spini neîmperecheaţi observabili N_0 din probă este

$$N_0 = \frac{3kT\chi''\Delta H}{g^2\mu_B^2 s(s+1)H_0}, \qquad (172.IV)$$

de unde pentru $H_0 = 3\,000$ Oe rezultă $N_0 \cong 5 \cdot 10^{20} T\ \Delta H\chi''$. Această concentraţie de electroni cu spini neîmperecheaţi serveşte la definirea sensibilităţii spectrometrelor RES şi este dată de raportul dintre numărul minim de electroni neîmperecheaţi pe care-i conţine o probă pentru ca să dea un semnal observabil şi lărgimea liniei de absorbţie, exprimîndu-se deci prin număr de spini/Oe. Pentru determinarea experimentală a sensibilităţii unui spectrometru se utilizează o probă-etalon al cărei număr de spin N_0

este cunoscut, se măsoară lărgimea liniei de absorbţie ΔH, raportul semnal/zgomot şi apoi se utilizează relaţia

$$S = \frac{N_0}{\Delta H \frac{V_0}{V_s}}. \qquad (173.IV)$$

Cu ajutorul unor amplificatoare cuantice de tip maser s-au obţinut rezultate deosebite în ceea ce priveşte sensibilitatea spectrometrelor RES.

3. Metoda rezonanţei feromagnetice

Analiza fenomenului de rezonanţă magnetică electronică de spin a fost efectuată în ipoteza existenţei sistemului de spini cuplaţi slab între ei. Rămîne însă deschisă problema existenţei absorbţiei de rezonanţă în substanţe cu spini necompensaţi care interacţionează puternic între ei [101] şi, dacă există, în ce măsură este valabilă condiţia de rezonanţă $\omega_0 = \gamma H_0$.

Prima lucrare care dă un răspuns afirmativ acestei probleme a fost cea efectuată de către Griffith în 1946. El a obţinut semnale de rezonanţă magnetică a spinilor electronici necompensaţi din straturi metalice feromagnetice, dar încercarea de a utiliza condiţia clasică de rezonanţă pentru aceste semnale l-a condus la valori pentru g mult mai mari decît 2 (pentru electronul liber $g = 2{,}0023$), ceea ce cu siguranţă constituia o eroare. Explicaţia trebuia căutată în existenţa forţelor de interacţiune puternică dintre spinii electronici necompensaţi ai ionilor din interiorul reţelei cristaline. Caracterul de schimb al acestor forţe determină, în anumite condiţii de temperatură, o aliniere paralelă (starea feromagnetică) sau antiparalelă (starea ferimagnetică sau antiferomagnetică) a momentelor magnetice elementare de spin, creîndu-se astfel o puternică magnetizare spontană. În lipsa unor acţiuni exterioare, la echilibru, orientarea acestei magnetizări se stabileşte pe anumite direcţii faţă de axele cristalografice, numite direcţii de uşoară magnetizare. În acelaşi timp, între momentele magnetice elementare se manifestă interacţiuni de tip dipolar, cvadripolar etc., care dau naştere la cîmpuri magnetice interioare, depinzînd atît de simetria reţelei cristaline (cîmpuri de anizotropie magneto-cristalină), cît şi de forma probei (cîmpuri de demagnetizare). Aceste cîmpuri se suprapun peste cîmpul magnetic exterior, formînd un cîmp efectiv $\vec{H}_e$, în care se produce rezonanţa.

Plecînd de la aceste premise şi dezvoltînd teoria lui Landau şi Lifşiţ asupra comportării substanţelor magnetice ordonate în cîmpuri electromagnetice de înaltă frecvenţă, Kittel reuşeşte să dea o interpretare teoretică corectă rezultatelor experimentale ale lui Griffith. El analizează

cazul unei probe feromagnetice de dimensiuni mici în comparație cu lungimea de undă a microundei, magnetizată la saturație și introdusă într-un cîmp de microunde $\vec{h}$ slab și omogen. În aceste condiții, dacă proba este mărginită de o suprafață de ordinul doi (sferică, elipsoidală etc.), magnetizarea ei va fi uniformă și vectorul magnetizare $\vec{M}$ va executa o mișcare de precesie în jurul cîmpului magnetic efectiv, cu frecvența

$$\omega_{rez} = \gamma H_{ef} . \qquad (174.IV)$$

Absorbția de rezonanță a microundei apare cînd frecvența acesteia este egală cu ω_{rez}.

S-ar părea că problema calculării frecvenței de rezonanță este simplă, ea reducîndu-se la găsirea cîmpului magnetic efectiv. În realitate însă, chiar în ipotezele simplificatoare precizate mai sus, determinarea condiției de rezonanță necesită calcule laborioase. În plus, cercetările ulterioare au demonstrat că acest mod de rezonanță, cu precesie uniformă (numit și mod Kittel), nu este și singurul care se poate obține în condiții de rezonanță magnetică la substanțele magnetice ordonate.

Fenomenul de rezonanță în astfel de substanțe, numit rezonanță feromagnetică (RFM), este mult mai complex, permițînd prin aceasta efectuarea unor ample cercetări asupra stării magnetice ordonate.

Situații diferite de cele descrise mai sus apar în cazul cînd magnetizarea probei este neuniformă. Astfel de neuniformități pot apărea datorită fie neomogenităților cîmpului de microunde $\vec{h}$, fie efectului pelicular în cazul probelor metalice. În astfel de situații, în studiul RFM o importanță deosebită joacă condițiile de suprafață, ca urmare a faptului că neuniformitățile magnetizării se transmit prin intermediul interacțiunilor dipolare sau de schimb în interiorul probei, luînd naștere unde magnetice al căror spectru de frecvență este determinat tocmai de aceste condiții de suprafață. În cazul cînd interacțiunile de schimb sînt neglijabile față de interacțiunile de tip dipolar, undele create sînt de tip magnetostatic. Ele au fost obținute de către White, Solt și Dillon [102], [103], prin experiențe de RFM pe probe de dimensiuni mici, introduse în cîmpuri de microunde neuniforme. Teoria acestor microunde a fost dată de către Walker [104] și de aceea sînt denumite uneori și unde Walker. Dacă interacțiunile de schimb sînt predominante, micile oscilații ale magnetizării se transmit sub formă de unde de spin. Posibilitatea excitării unor astfel de unde de spin staționare a fost prevăzută de către Kittel [105] și la scurt timp observate experimental de către Seavey și Tannenwald [106] pe pelicule feromagnetice subțiri.

În sfîrșit, dacă dimensiunile probei sînt mari față de lungimea de undă a microundei, în RFM se excită așa-numitele moduri electromagnetice [107]. Aici vor fi analizate aspectele legate de modurile uniforme de rezonanță feromagnetică.

Marele interes pe care-l prezintă fenomenul de RFM este condiționat nu numai de faptul că el deschide căi noi de cercetare a substanțelor mag-

netice ordonate, ci și pentru că RFM constituie o metodă deosebit de prețioasă în tehnica frecvențelor foarte înalte. RFM permite explorarea unor domenii largi de frecvență, cuprinse între 10^7 și 10^{12} Hz (infraroșul îndepărtat și domeniul microundelor), porțiune mai puțin accesibilă altor metode.

3.1. *Principiul fenomenului de RFM*

3.1.1. Condiția de rezonanță

S-a văzut că fenomenul de RFM este în principiu asemănător cu rezonanța electronică de spin. În vederea calculării frecvenței de rezonanță ω_{rez}, particularitățile determinate de interacțiunile dintre spini pot fi înglobate (folosind tratarea clasică) în cîmpul magnetic efectiv H_{ef}. Prin urmare, precesia vectorului de magnetizare $\vec{M}$ va fi descrisă de ecuația de mișcare

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma[\vec{M}\,\vec{H}_{ef}] + \vec{T}_a, \qquad \gamma = g\frac{|e|}{2m_e c}, \qquad (175.IV)$$

în care termenul $\vec{T}_a$ exprimă contribuția amortizării în precesia lui $\vec{M}$. Pentru calcularea frecvenței de rezonanță ω_{rez} se poate face abstracție de acest termen, evitîndu-se astfel calculele prea complicate care nu aduc corecții semnificative [108].

În prezența cîmpului de microunde $\vec{h}$, magnetizarea $\vec{M}$ va avea o mică componentă variabilă în timp $\vec{m}(t)$, astfel că pentru un mod uniform de precesie rezultă

$$\vec{M}(t) = \vec{M}_s + \vec{m}(t). \qquad (176.IVi)$$

Introducînd această expresie în (175.IV), prin rezolvarea ecuație vectoriale în raport cu $\vec{m}(t)$ și unde se ia dependența de timp de forma $e^{i\omega t}$, se obține pentru amplitudinea m o expresie de forma $\vec{m} = \|\chi\|\,\vec{h}$, în care $\|\chi\|$ este un tensor al susceptibilității magnetice dinamice, avînd componente complexe $\chi = \chi' - i\chi''$.

Expresia frecvenței de rezonanță poate fi obținută și direct, fără a mai calcula componentele imaginare ale tensorului susceptibilității. În aceste calcule, componentele cîmpului magnetic efectiv sînt exprimate prin variația energiei libere a probei în raport cu componentele corespunză-

toare ale vectorului magnetizare. Într-un sistem de coordonate sferice (r, θ, φ) se obține expresia

$$\omega_{rez} = \frac{\gamma}{M \sin\theta} [F_{00} F_{\varphi\varphi} - F_{0\varphi}^2]^{\frac{1}{2}}, \qquad (177.\text{IV})$$

φ și θ fiind unghiurile polare ale vectorului magnetizare $\vec{M}$, iar F_{00}, $F_{\varphi\varphi}$ și $F_{0\varphi}$ derivatele de ordinul doi ale energiei libere în raport cu coordonatele respective. Pentru un feromagnetic, energia liberă este dată de expresia

$$F = F_0 + F_a + F_a + F_{ma} + F_s + F_p, \qquad (178.\text{IV})$$

unde F_0 este energia Zeeman, F_d energia de demagnetizare, F_a energia anizotropiei magnetocristaline, F_{ma} energia magnetoelastică, F_s energia de schimb și F_p energia pereților domeniilor de magnetizare. La această expresie trebuie adăugată energia interacțiunii dintre subrețelele magnetice în cazul substanțelor cu mai multe subrețele (ferimagnetice și antiferomagnetice). Evaluarea separată a influenței fiecărui termen din (178.IV) asupra frecvenței de rezonanță este indicată, pe de o parte, pentru ușurarea calculelor, iar pe de altă parte pentru că contribuția lor în substanțe diferite este specifică.

3.1.1.1. *Influența formei probei.* Această influență apare prin intermediul energiei cîmpului de demagnetizare. Ea poate fi evaluată pentru probe mărginite de suprafețe de ordinul doi cu ajutorul factorilor de demagnetizare N_i. Pentru o probă de formă elipsoidală, energia de demagnetizare se scrie

$$F_d = \frac{1}{2} M^2 (N_1 \alpha_1^2 + N_2 \alpha_2^2 + N_3 \alpha_3^2), \qquad (179.\text{IV})$$

α_1, α_2, α_3 reprezentînd cosinușii directori ai vectorului magnetizare $\vec{M}$ față de cele trei axe principale ale elipsoidului, iar $N_1 + N_2 + N_3 = 4\pi$.

În cazul unei probe în care se excită un mod uniform de rezonanță, cu $\vec{H}_0 \| z$ în proba aflată la saturație magnetică, energia liberă se reduce la expresia

$$F = F_0 + F_d, \qquad (180.\text{IV})$$

respectiv în coordonate sferice

$$F = -M_s H_0 \sin\theta \sin\varphi + \frac{1}{2} M_s^2 (N_x \sin^2\theta \cos^2\varphi + N_y \sin^2\theta \sin^2\varphi + N_z \cos^2\theta). \qquad (181.\text{IV})$$

BCU IAȘI / CONTRAST UNIVERSITY LIBRARY

Un calcul simplu, bazat pe expresia (177.IV) în ipoteza că $H_0 \gg M_s(N_z - N_x)$, ceea ce corespunde unui cîmp de demagnetizare mai mic decît cel exterior, dă pentru frecvența de rezonanță expresia

$$\omega_{rez} = \gamma \{[H_0 + (N_x - N_z) M_s] [H_0 + (N_y - N_z) M_s]\}^{1/2}. \quad (182.IV)$$

Relația (182.IV) se concretizează ușor pentru diferite forme geometrice. Astfel, pentru o sferă $N_x = N_y = N_z = \frac{4\pi}{3}$ și deci

$$\omega_{rez} = \gamma H_0 = \omega_0. \quad (183.IV)$$

Înseamnă că, pentru probe feromagnetice de formă sferică a căror anizotropie magnetocristalină și magnetostricțiune sînt neglijabile, expresia frecvenței de rezonanță este identică cu cea întîlnită în rezonanța electronică de spin. Acest rezultat a fost verificat de către Hewitt.

În cazul probelor sub formă de disc, cu H_0 conținut în planul discului (de exemplu $\vec{H}_0 \| x$), $N_x = 4\pi$, $N_y = N_z = 0$ frecvența de rezonanță se scrie

$$\omega_{rez} = \gamma [H_0 (H_0 + 4\pi M_s)]^{1/2} = \gamma \sqrt{H_0 B}, \quad (184.IV)$$

unde $B = H_0 + 4\pi M_s$ este inducția magnetică. Această expresie a fost obținută prima dată de Kittel și cu ajutorul ei s-au putut interpreta rezultatele lui Griffith.

Dacă H_0 este perpendicular la suprafața discului ($\vec{H}_0 \| z$), factorii de demagnetizare fiind $N_x = N_y = 0$, $N_z = 4\pi$, frecvența de rezonanță devine

$$\omega_{rez} = \gamma (H_0 - 4\pi M_s). \quad (185.IV)$$

Pentru probele de formă cilindrică, cu $\vec{H}_0$ paralel, respectiv perpendicular la axa cilindrului, se obțin expresiile frecvenței de rezonanță

$$\omega_{rez} = \gamma (H_0 + 2\pi M_s), \quad (186.IV)$$

respectiv

$$\omega_{rez} = \gamma [H_0 (H_0 - 2\pi M_s)]^{1/2}. \quad (187.IV)$$

Se observă că frecvența de rezonanță este puternic dependentă de forma probei. De asemenea se remarcă faptul că pentru anumite forme geometrice se poate realiza RFM în cîmp exterior nul.

BUCUREȘTI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a fi însă valabile rezultatele de mai sus, probele care urmează să fie studiate prin RFM trebuie aduse la o formă geometrică regulată, cu suprafețele bine prelucrate, ceea ce se realizează prin tehnologii destul de complexe.

Dependența frecvenței de rezonanță de forma probei permite însă determinarea experimentală a doi dintre parametrii de bază ai feromagneticului. Astfel, măsurînd cîmpul de rezonanță pentru aceeași frecvență a microundei la probe din același material, însă de forme geometrice diferite, cu ajutorul expresiilor corespunzătoare pentru ω_{rez} se calculează g și M_s. Natural, pe această cale pot fi determinate și variațiile acestor mărimi cu temperatura, compoziția probei etc.

3.1.1.2. *Influența anizotropiei magnetocristaline.* Această influență constituie o trăsătură esențială a RFM pe probe monocristaline. Anizotropia magnetocristalină apare datorită existenței unor direcții privilegiate în rețeaua cristalină a feromagneticului (direcțiile de ușoară magnetizare) pe care le ocupă vectorul magnetizare $\vec{M}$ în condiții de echilibru. Ele sînt determinate de interacțiunile dipolare și cvadripolare dintre momentele magnetice elementare peste care se suprapune interacțiunea spin-orbită. Într-o tratare fenomenologică, aceste interacțiuni se pun pe seama unor energii de anizotropie magnetocristalină, care, așa cum arată Akulov, poate fi exprimată în funcție de cosinușii directori ai vectorului magnetizare față de axele cristaline. Astfel, pentru simetria cubică

$$F_a = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \ldots, \qquad (188.IV)$$

iar pentru simetria hexagonală

$$F_a = K_0 + K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta, \qquad (189.IV)$$

θ fiind unghiul dintre $\vec{M}$ și axa de simetrie C_6, iar $K_0, K_1, K_2, \ldots$ constante de anizotropie de ordinul 0, 1, 2, ..., ale căror valori se determină pe cale experimentală.

Datorită existenței direcțiilor de ușoară magnetizare, frecvența de rezonanță va depinde nu numai de simetria rețelei cristaline, ci și de orientarea acesteia față de direcția cîmpului exterior $\vec{H}_0$.

Calcularea acestei dependențe este o problemă mai complicată și va fi exemplificată pe cazul unei probe cu simetrie hexagonală.
În acest caz

$$F = F_0 + F_d + F_a. \qquad (190.IV)$$

Măsurînd unghiurile azimutale faţă de axa $[10\bar{1}0]$, se obţine

$$F = -M_s H_0 [\sin\theta \sin\Theta \cos(\Phi - \varphi) + \cos\Theta \cos\theta] +$$

$$+ \frac{1}{2} M_s [N_x \sin^2\theta \cos^2\varphi + N_y \sin^2\theta \sin^2\varphi + N_z \cos^2\theta] + K_1 \sin^2\theta, \quad (191.IV)$$

Θ şi Φ fiind unghiurile polare şi azimutale ale cîmpului $\vec{H}_0$. Introducînd această expresie în formula (177.IV) şi particularizînd rezultatele pentru o probă de formă sferică cu $\vec{H}_0$ perpendicular pe axa C_6 a reţelei, rezultă

$$\omega_{rez} = \gamma \left[\left(\frac{2K_1}{M_s} \right)^2 - H_0^2 \right]^{1/2}, \text{ pentru } H_0 \leqslant \frac{2K_1}{M_s} \quad (192.IV)$$

şi

$$\omega_{rez} = \gamma \left[H_0 \left(H_0 - \frac{2K_1}{M_s} \right) \right]^{1/2}, \text{ pentru } H_0 \geqslant \frac{2K_1}{M_s}. \quad (193.IV)$$

Se remarcă faptul că mărimea $H_a = \frac{2K_1}{M_s}$ are dimensiunile intensităţii unui cîmp magnetic, fiind numită adesea cîmp de anizotropie magneto-cristalină.

Un calcul analog făcut pentru cazul cînd $\vec{H}_0 \parallel C_6$, deci cîmpul se află pe direcţia de uşoară magnetizare, conduce la expresia

$$\omega_{rez} = \gamma \left[H_0 + \frac{2K_1}{M_s} \right] = \gamma H_a. \quad (194.IV),$$

Pentru o probă cu simetrie cubică şi $\vec{H}_0$ conţinut în planele (001), se obţine

$$\omega_{rez} = \gamma \left[H_0 + \frac{1}{4} \frac{K_1}{M_s} (3 + 5\cos 4\theta) \right]. \quad (195.IV)$$

Înseamnă că va apărea o variaţie a frecvenţei de rezonanţă cu orientarea probei. Făcînd măsurători pentru două orientări diferite, se pot determina concomitent mărimile g şi K_1. În general însă, efectuarea unor astfel de măsurători cere un efort susţinut atît în ceea ce priveşte prepararea probelor monocristaline şi aducerea lor la forma sferică, cît şi orientarea lor în cîmp după o anumită axă cristalografică.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3.1.1.3. *Influența efectelor magnetoelastice.* Contribuția efectelor magnetoelastice la RFM a fost evaluată mai întîi de către Kittel, care a utilizat o expresie fenomenologică a termenului corespunzător din energia liberă. Un exemplu semnificativ îl poate constitui calcularea frecvențelor de rezonanță prin considerarea efectelor de magnetostricțiune. Pentru o simetrie cubică cu $\vec{H}_0$ orientat în lungul direcției [100] și o tensiune τ de direcție arbitrară, se obține

$$\omega_{rez} = \gamma\left[\left(H_0 + \frac{2K_1}{M_s} - \frac{3b_1\lambda_{100}}{M_s} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{3}{2}\frac{\lambda_{100}\tau}{M_s}\right)^2 - \frac{9}{4}\frac{\lambda^2_{111}\tau^2}{M_s^2}\right]^{1/2}, \qquad (196.IV)$$

b_1 fiind constanta magnetoelastică de ordinul întîi, iar λ_{ijk} constantele de magnetostricțiune în lungul direcțiilor $[ijk]$. Măsurarea frecvențelor de rezonanță pentru diferite tensiuni exterioare τ oferă posibilitatea determinării acestor constante.

3.1.1.4. *Influența subrețelelor magnetice.* Teoria RFM cu mod uniform de precesie pentru un sistem de spini aliniați paralel se generalizează pentru cazul în care spinii sînt orientați antiparalel. Potrivit teoriei lui Néel, o astfel de stare poate fi interpretată cu ajutorul noțiunii de subrețea magnetică, în care toți spinii sînt orientați paralel. Prezintă interes mai ales cazul a două subrețele magnetice ale căror vectori magnetizare $\vec{M}_1$ și $\vec{M}_2$ sînt orientați antiparalel, deoarece el se întîlnește în substanțele ferimagnetice ($|\vec{M}_1| \neq |\vec{M}_2|$) și antiferomagnetice ($|\vec{M}_1| = |\vec{M}_2|$). Rezonanța magnetică în aceste materiale este denumită deseori rezonanță feromagnetică și, respectiv, rezonanță antiferomagnetică.

Calcularea frecvenței de rezonanță pentru astfel de substanțe se face pornindu-se de la ecuația de mișcare de forma (175.IV), scrisă pentru ambele subrețele $\vec{M}_1$ și $\vec{M}_2$, în care la cîmpul magnetic efectiv definit mai sus se adaugă și cîmpurile moleculare interne condiționate de interacțiunile de schimb dintre subrețele. În rezultat se obțin două frecvențe de rezonanță : una aflată în domeniul radiațiilor infraroșii, iar cealaltă în domeniul microundelor. Existența celei de-a doua frecvențe de rezonanță face accesibile substanțele cu două subrețele magnetice studiilor de RFM. Astfel, pentru probe sferice, într-o primă aproximație, ω_{rez} (microunde) este de forma

$$\omega_{rez} = \gamma_{ef}\left[H_0 + \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2}H_a\right], \qquad (197.IV)$$

unde

$$\gamma_{ef} = \frac{\vec{M}_1 + \vec{M}_2}{\frac{\vec{M}_1}{\gamma_1} + \frac{\vec{M}_2}{\gamma_2}} = \frac{\gamma_1 \vec{S}_1 + \gamma_2 \vec{S}_2}{\vec{S}_1 + \vec{S}_2} \qquad (198.IV)$$

este așa-numitul raport magnetomecanic efectiv, iar $\vec{S}_1$ și $\vec{S}_2$ sînt momentele de spin totale ale celor două subrețele. Dacă la aceste subrețele $\gamma_1 \neq \gamma_2$ (cazul feritelor), vor apărea situații speciale în punctele în care $\vec{M}_1 + \vec{M}_2 = 0$, respectiv $\vec{S}_1 + \vec{S}_2 = 0$, numite puncte de compensație. Se observă că pentru $\vec{M}_1 = -\vec{M}_2$, $\gamma_{ef} = 0$, iar pentru $\vec{S}_1 = -\vec{S}_2$, $\gamma_{ef} = \infty$. Experimental s-a constatat că starea de compensație poate fi obținută în cazul feritelor prin variația fie a concentrației constituenților, fie a temperaturii.

Cercetările de RFM pe ferite aduse în aceste puncte de compensație oferă o serie de rezultate deosebit de interesante. Astfel, așa cum arată Wangsness, în apropierea punctului de compensație, ca urmare a faptului că momentul de spin total S devine mic, se pot observa rezonanțe ale undei de spin în domeniul microundelor. Primele piscuri de absorbție corespunzătoare unor astfel de unde au fost obținute pe ferite de litiu și crom, apoi pe granați de gadoliniu. Aceste expreienție oferă posibilitatea determinării integralei de schimb.

3.1.2. Forma liniei de RFM

Una dintre cele mai importante probleme ale teoriei RFM constă în găsirea posibilităților de interpretare corectă a rezultatelor experimentale privind forma liniei de rezonanță. Caracteristica principală a acestor linii, în afară de poziția maximului ei dat de ω_{rez}, este așa-numita lărgime a liniei.

Lărgimea liniei este determinată, pe de o parte, de procesele de relaxare care realizează transferul de energie în interiorul sistemului de spini necompensați sau între sistemul de spini și rețeaua cristalină (fononi, electroni de conductibilitate). Pe de altă parte, în RFM apare și o lărgire suplimentară a linei, determinată de structura policristalină a probei, de forma și de calitățile suprafețelor, de gradul de omogenitate, de structura de domenii etc. În studiile pe probe monocristaline cu un mare grad de omogenitate și de prelucrare a suprafețelor, lărgirea suplimentară a liniei de rezonanță poate fi redusă în mod simțitor, existînd astfel posibilitatea verificării diferitelor modele care stau la baza teoriei proceselor de relaxare în substanțe magnetice ordonate.

Teoria formei liniei de rezonanţă s-a dezvoltat pe două căi : una fenomenologică clasică şi alta cuantică. Prima introduce expresii adecvate pentru termenul de amortizare T_a din ecuaţia mişcării (175.IV). A doua pleacă de la construirea hamiltonianului corespunzător sistemului de spini, în care termenii perturbatori sînt cei care determină procesele de relaxare spin-spin, respectiv spin-reţea. Aceste două moduri de abordare se completează reciproc, dar trebuie subliniat că esenţa proceselor de relaxare fiind pur cuantică, teoria lor nu poate fi decît cuantică. În cele ce urmează vor fi analizate succint cele două moduri de tratare a teoriei asupra formei liniei de RFM.

3.1.2.1. *Tratarea fenomenologică.* În cadrul acestui mod de tratare a proceselor care determină lărgimea liniei, pe baze pur fenomenologice se caută expresii adecvate pentru termenul $\vec{T}_a$ din ecuaţia de mişcare a vectorului magnetizare $\vec{M}$. Prima ecuaţie de acest fel a fost propusă încă în 1935 de către Landau şi Lifşiţ şi are forma

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma[\vec{M}\vec{H}_{ef}] - \frac{\lambda}{M^2}[\vec{M}[\vec{M}\vec{H}_{ef}]], \qquad (199.IV)$$

unde λ este un parametru, avînd sensul unei „frecvenţe de amortizare". De obicei în locul lui se foloseşte un parametru adimensional al amortizării, definit prin

$$\alpha = \frac{\lambda}{\gamma M}. \qquad (200.IV)$$

În ecuaţia (199. IV) se face ipoteza că modulul vectorului magnetizare $\vec{M}$ rămîne constant în timpul precesiei. Deci, în cazul RFM cu mod uniform de precesie, în condiţii de saturaţie magnetică $|\vec{M}| = M_s = \text{const}$, se observă că termenul de amortizare din ecuaţia (175.IV) reprezintă un cuplu de forţe sub acţiunea căruia mişcarea vectorului $\vec{M}$ se apropie treptat de direcţia cîmpului $\vec{H}_{ef}$. Acest proces poate fi caracterizat printr-un timp de relaxare τ, care, aşa cum se va vedea mai jos, este legat de lărgimea liniei de rezonanţă putîndu-se astfel determina experimental.

Micşorarea unghiului de precesie sub acţiunea cuplului de amortizare, în general se descompune în două faze distincte, care sînt reprezentate într-o schemă simplificată în figura 27.IV.

Sub acţiunea cîmpului de microunde $\vec{h}$ se măreşte unghiul de precesie θ. Revenirea la poziţia de echilibru se face mai întîi printr-un proces de rela-

xare transversală, în care componenta M_z rămîne constantă, proces caracterizat de un timp de relaxare T_2, numit timp de relaxare transversal, apoi, printr-un proces de relaxare longitudinală, în care magnetizarea M_z crește la valoarea sa inițială în timpul T_1, numit timp de relaxare longitudinală. Se constată că primul proces este mult mai rapid decît al doilea, el fiind condiționat de relaxarea spin-spin, iar celălalt de relaxarea spin-rețea.

Plecînd de la o astfel de analiză pe baza analogiei cu RES, Bloembergen propune o ecuație de tip Bloch de forma

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma[\vec{M}\vec{H}] - \frac{\vec{M}_\perp}{T_2} - \frac{\overrightarrow{M_z - M_e}}{T_1} \qquad (201.IV)$$

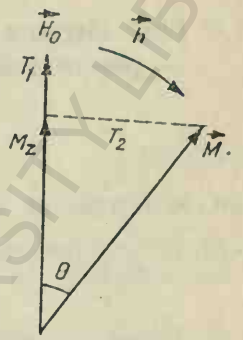


Fig. 27.IV

Ținînd seama de faptul că ipoteza cu privire la constanța modulului magnetizării este introdusă ad-hoc, Gilbert propune în 1955 o nouă formă pentru termenul de amortizare $\vec{T}_a$ în care să intervină variația în timp a magnetizării:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma[\vec{M}\vec{H}_{ef}] + \frac{\alpha_0}{M}\left[\vec{M}\frac{d\vec{M}}{dt}\right]. \qquad (202.IV)$$

Se poate demonstra ușor că ecuația (202.IV) se reduce în prima aproximație în raport cu $\vec{h}$ la forma (199.IV). Au mai fost propuse și alte cîteva tipuri de ecuații de mișcare pentru $\vec{M}$, dar semnificația lor este neesențială.

În cazul RFM, avîndu-se în vedere că pentru modul uniform de precesie se lucrează cu cîmpuri de microunde h slabe, cele două ecuații (199.IV), (202.IV) devin aproximativ echivalente și de aceea folosirea uneia sau alteia dintre ele în teoria formei liniei de rezonanță devine mai mult o chestiune de preferință.

În continuare se va exemplifica tehnica de calcul a lărgimii liniei de rezonanță în cazul cînd se utilizează ecuația (201.IV). Printr-un procedeu asemănător celui întrebuințat în calcularea frecvenței de rezonanță se obține expresia

$$\Delta\omega = \left(\frac{d\omega}{dH}\right)\Delta H = \frac{\alpha\gamma}{M_e}[F_{00} + F_{\varphi\varphi}(\sin^2\theta_0)^{-1}]. \qquad (203.IV)$$

Pentru probe de forme geometrice diferite, prin calcule simple dar destul de lungi, se stabilesc următoarele:

— pentru forme elipsoidale izotrope,

$$\Delta H = 2\alpha(H_0 + H_d), \tag{204.IV}$$

ΔH fiind lărgimea liniei, iar H_d cîmpul de demagnetizare;

— pentru probe sferice ($H_d = 0$),

$$\Delta H = 2\alpha H_0 \tag{205.IV}$$

sau, în funcţie de timpul de relaxare τ,

$$H = \frac{2}{\gamma\tau}, \qquad \tau = \frac{1}{\alpha\gamma H_0}. \tag{206.IV}$$

Avînd în vedere că cele mai înguste linii de RFM (obţinute pe granaţi de ytriu şi fier monocrstalini) sînt de 0,53 Oe, iar cele mai largi (în cazul magnetitei) de 1 000 Oe, rezultă că timpii de relaxare sînt cuprinşi între 10^{-6} şi 10^{-10}s, fiind prin urmare, mult mai mici decît cei de la RES.

Pentru probe monocristaline de formă sferică şi simetrie cubică, cu H_0 conţinut în planul (011), se obţine

$$\Delta H = 2\alpha H_0\left(1 \pm \frac{1}{2}\eta\right), \qquad \eta = \frac{|K_1|}{M_s H_0}. \tag{207.IV}$$

O serie de studii abordează dependenţa lărgimii liniei de rezonanţă de orientarea cristalului faţă de H_0, rezultatele concordînd cu cele prezise de teoria fenomenologică schiţată mai sus. În schimb, în fiecare caz, lărgimea liniei este exprimată prin parametri a căror natură fizică rămîne obscură. Explicaţia acestora se poate da numai în cadrul unei teorii cuantice.

3.1.2.2. *Interpretarea cuantică a formei liniei.* Teoria cuantică a proceselor de relaxare în substanţe magnetic ordonate s-a dezvoltat în aproximaţia undelor de spin, introdusă de către Bloch. După cum se ştie, această aproximaţie pleacă de la ipoteza că, la temperaturi scăzute, micile oscilaţii ale vectorului magnetizare $\vec{M}$ faţă de poziţia sa de echilibru pot fi prezentate ca superpoziţia unui şir de oscilaţii normale (proprii), care se transmit sub formă de unde plane. Matematic, acest lucru se exprimă prin dezvoltarea în serie Fourier a componentelor momentului

magnetic. Astfel, pentru componentele circulare $M^{\pm}$ ale unei probe magnetizate în lungul axei z aproape de saturație, definite prin

$$M^{\pm} = M_x \pm iM_y, \tag{208.IV}$$

se obține

$$M^{+} = \left(\frac{2g\mu_B M_s}{V}\right)^{1/2} \sum_k b_k^* e^{-i\vec{k}\vec{r}}$$

și

$$M^{-} = \left(\frac{2g\mu_B M_s}{V}\right)^{1/2} \sum_k b_k e^{i\vec{k}\vec{r}}. \tag{209.IV}$$

În aceste expresii, coeficienții din fața sumelor au fost aleși în așa fel, încît amplitudinile componentelor Fourier b_k și b_k^* (complex conjugate) să fie normate.

Cu ajutorul expresiilor (209.IV) se calculează termenii hamiltonianului de interacțiune a sistemului de spini (care va conține componenta Zeeman $\mathcal{H}_0$, termenul corespunzător energiei de demagnetizare $\mathcal{H}_d$, energiei anizotropiei magnetocristaline $\mathcal{H}_a$ și energiei de schimb $\mathcal{H}_s$ etc.), obținîndu-se un rezultat de forma

$$\mathcal{H} = \sum_k E_k b_k^* b_k, \tag{210.IV}$$

unde E_k reprezintă energia unei unde de spin, cu vectorul de undă $\vec{k}$, iar produsul $n_k = b_k^* b_k$ joacă rol de număr de unde de spin. Explicitarea expresiei lui E_k și mai ales cunoașterea dependenței ei de vectorul de undă $\vec{k}$ prezintă un interes deosebit, permițînd calcularea spectrului de frecvențe al undelor de spin. Această expresie este cunoscută sub numele de relație de dispersie. Pentru precesia uniformă se poate admite că avem de-a face cu unde de spin de lungime de undă foarte mare ($\vec{k} = 0$) și astfel, prin particularizarea relației de dispersie a undelor de spin, pentru $\vec{k} = 0$ se poate determina frecvența de rezonanță magnetică cu mod uniform de precesie.

Metoda privită din acest punct de vedere diferă de cea pur fenomenologică expusă, dar pe lîngă aceasta ea se poate transforma ușor într-o metodă pur cuantică.

O interesantă interpretare se dă rezultatului (210.IV) pe baza concepției undă-corpuscul. Anume, unei unde de spin de energie E_k i se asociază o cvasiparticulă cu impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ și masă efectivă $m^* = \frac{E_k}{c^2}$,

numită magnon. Înseamnă că apariția micilor oscilații ale magnetizării este echivalentă cu generarea de magnoni. Fiecare magnon generat determină o anumită micșorare a momentului magnetic de saturație, astfel încît pentru o probă de volum V

$$\sum_k n_k = \frac{(M_s^0 - M_z)V}{g\mu_B}, \tag{211.IV}$$

M_s^0 fiind momentul magnetic al probei la 0 K. Prin urmare, într-o probă aflată la 0 K, în lipsa unor acțiuni exterioare, nu există magnoni. Ei pot apărea pe seama agitației termice (magnoni sau unde de spin termice) și a altor acțiuni exterioare. În cazul RFM se generează magnoni pe cale electromagnetică sub acțiunea cîmpului de microunde $\vec{h}$.

Modelul undelor de spin schițat mai sus se cuantifică pe baza celei de-a doua cuantificări, introducîndu-se în locul amplitudinii Fourier b_k^* și b_k operatori cuantici de creare $\mathbf{b}_k^+$ și de anihilare $\mathbf{b}_k$, care satisfac relației de comutare

$$[\mathbf{b}_k, \mathbf{b}_{k'}^+] = \delta_{kk'} \tag{212.IV}$$

În acest caz, componentele $M^{\pm}$ și M_z ale momentului magnetic se înlocuiesc cu operatori cuantici corespunzători, exprimați în funcție de $\mathbf{b}_k^+$ și $\mathbf{b}_k$ prin intermediul transformărilor lui Holstein-Primakoff:

$$\mathbf{M}^+ = (2g\mu_B M_s)^{1/2} \left[1 - \frac{g\mu_B}{2M_s}\sum_{kk'} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}}\mathbf{b}_k^+ \mathbf{b}_{k'}\right]^{1/2} \sum_{k''} e^{i\vec{k}''\vec{r}}\mathbf{b}_{k''},$$

$$\mathbf{M}^- = (2g\mu_B M_s)^{1/2} \sum_k e^{-i\vec{k}\vec{r}}\mathbf{b}_k^+ \left[1 - \frac{g\mu_B}{2M_s}\sum_{k'k''} e^{-i(\vec{k}'-\vec{k}'')\vec{r}}\mathbf{b}_{k'}^+\mathbf{b}_{k''}\right]^{1/2}, \tag{213.IV}$$

$$\mathbf{M}_z = M_s - g\mu_B \sum_{kk'} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}}\mathbf{b}_k^+\mathbf{b}_{k'}.$$

Calcularea hamiltonianului $\mathcal{H}$ cu ajutorul acestor transformări se poate face într-o primă aproximație, prin dezvoltarea în serie a binoamelor conținute în parantezele primelor două expresii. Se obține o dezvoltare în serie a operatorului $\mathcal{H}$ după componentele $\mathbf{b}_k$ și $\mathbf{b}_k^+$. Se constată că în această dezvoltare, pe lîngă un termen constant, intervin termeni care conțin produse de forma $\mathbf{b}_k^+\mathbf{b}_k$, apoi termeni care conțin produse de 3, 4, ... astfel de operatori. Prin analogie cu (210.IV), termenul în care intră produsul $\mathbf{b}_k^+\mathbf{b}_k$ va conține relația de dispersie, dînd astfel spectrul energetic și de frecvență al magnonilor generați. Termenii de ordinul superior (a căror valoare scade treptat) vor descrie interac-

țiunile dintre magnoni, respectiv procese prin care aceștia își pot ceda energia unul altuia sau rețelei cristaline. Din acest punct de vedere prezintă interes numai termenii de ordinul trei (dați de energia de anizotropie) și cei de ordinul patru (dați de energia de schimb,) care descriu procese la care participă trei și, respectiv, patru magnoni.

Trebuie remarcat faptul că pe baza celor de mai sus interacțiunile dintre magnoni sînt privite ca procese în care aceștia se generează sau dispar după anumite legi cuantice de conservare (impuls și energie). Prin acest mecanism se realizează și relaxarea în RFM. Pe de o parte, relaxarea spin-spin va fi dată de procesele de tip magnon-magnon, iar pe de altă parte relaxarea spin-rețea de procesele de tip magnon-fonon, magnon-electron de conductibilitate etc. Calcularea timpilor de relaxare în cadrul unei astfel de concepții se face cu ajutorul probabilităților de tranziție, cunoscute din mecanica cuantică. Pentru tranziția unui magnon din starea $|i\rangle$ în starea $|j\rangle$, probabilitatea de tranziție este dată de expresia

$$P_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle j | \mathcal{H} | i \rangle|^2 \delta (\hbar \omega_j - \hbar \omega_i), \qquad (214.IV)$$

funcția delta care apare asigurînd conservarea energiei și a impulsului în procesul respectiv.

Aplicarea teoriei schițate mai sus la RFM cu mod uniform de precesie necesită o analiză aparte. În primul rînd, aici avem de-a face cu magnoni cu $\vec{k} = 0$. S-ar părea că acești magnoni nu pot fi anihilați decît prin crearea altor magnoni, tot cu $\vec{k} = 0$ (cerința legii de conservare a impulsului). Cu alte cuvinte, numărul n_u de magnoni ai precesiei uniforme, creați sub acțiunea cîmpului de microunde $\vec{h}$, rămîne constant în timp, relaxarea propriu-zisă neputîndu-se efectua în aceste condiții. În realitate, situația este puțin mai complexă. Se poate demonstra că și în aceste condiții, sub acțiunea cîmpului de magnetizare al golurilor superficiale sau din interiorul probei (prezente în toate cazurile), se pot genera magnoni cu $\vec{k} \neq 0$ prin așa-numitele procese bimagnon (procese $2m$). În aceste procese, un magnon cu $\vec{k} = 0$ se despică în doi magnoni cu $\vec{k} \neq 0$, care se deplasează în sensuri opuse. Firește, cei doi magnoni generați se pot din nou contopi într-un magnon cu $\vec{k} = 0$, formînd un spectru de magnoni degenerați, dar există și posibilitatea ca magnonii cu $\vec{k} \neq 0$ să relaxeze prin procese la care participă trei magnoni (procese $3m$) sau patru magnoni (procese $4m$), în care energia este predată unor moduri de spin superioare și de aici rețelei cristaline.

Procesele $2m$, $3m$ și $4m$ sînt foarte rapide, ceea ce face ca echilibrul termic al sistemului de spini să se realizeze înaintea echilibrării ter-

mice a reţelei, la o temperatură mai ridicată decît a acesteia. De aceea timpii de relaxare spin-spin T_2 sînt mult mai scurţi decît timpii de relaxare spin-reţea T_1 (în tratarea clasică). În unele substanţe cu ordonare magnetică, această situaţie nu mai este valabilă, deoarece apar şi procese de relaxare directă de la precesia uniformă la reţeaua cristalină în cazul unor ferite de tip granat sau de tip spinelic.

Modul în care se calculează timpii de relaxare, respectiv lărgimea liniei, pornind de la o astfel de analiză a proceselor elementare dintre magnoni sau magnoni şi alte particule din feromagnet se va exemplifica pe cazul proceselor bimagnon [109].

În aceste procese, magnonii precesiei uniforme se despică în magnoni cu $\vec{k} \neq 0$ sub acţiunea cîmpului demagnetizant al golurilor din probă sau de pe suprafaţa probei. Probabilitatea totală de tranziţie între starea iniţială $|n_u, n_k\rangle$ şi starea finală $|n_u - 1, n_k + 1\rangle$ este dată de expresia

$$P_{u,k} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k |\langle n_u - 1, n_k + 1 | \mathcal{H}_d | n_u, n_k \rangle|^2 \, \delta(\hbar\omega_u - \hbar\omega_k), \tag{215.IV}$$

în care $\mathcal{H}_d$ este partea din hamiltonian dată de cîmpul de demagnetizare al golurilor. Acest operator se calculează pe baza energiei de demagnetizare $-\frac{1}{2}\int \vec{H}_d \vec{M} \, dv$, unde $\vec{H}_d = -\nabla\Phi$, iar Φ se găseşte din ecuaţia magnetostatică

$$\nabla^2 \Phi = 4\pi \nabla \vec{M}. \tag{216.IV}$$

Pentru goluri de formă sferică se obţine

$$\mathcal{H}_d = \sum_k F(\vec{k}) (\mathbf{b}_u^+ \mathbf{b}_k + \mathbf{b}_k^+ \mathbf{b}_u), \tag{217.IV}$$

unde $F(\vec{k})$ depinde de volumul şi forma golului, fiind în acelaşi timp o funcţie de numărul de undă k al magnonilor generaţi.

Deoarece există şi procese inverse de contopire a magnonilor n_k în magnoni n_u, a căror probabilitate de tranziţie este

$$P_{k,u} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k |\langle n_u + 1, n_k - 1 | \mathcal{H}_d | n_u, n_k \rangle|^2 \, \delta(\hbar\omega_u - \hbar\omega_k), \tag{218.IV}$$

variația în timp a numărului de magnoni n_u va fi

$$\frac{\mathrm{d}\, n_u}{\mathrm{d}\, t} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k (|\langle n_u + 1,\ n_k - 1 | \mathcal{H}_d | n_u, n_k \rangle|^2 -$$

$$- |\langle n_u - 1, n_k + 1 | \mathcal{H}_d | n_u,\ n_k \rangle|^2)\, \delta(\hbar\omega_u - \hbar\omega_k). \qquad (219.IV)$$

Înlocuind aici expresia (217.IV) și ținînd seama că

$$\mathbf{b}_i^+ | n_i \rangle = (n_i + 1)^{1/2} | n_i + 1 \rangle,$$

$$\mathbf{b}_i | n_i \rangle = (n_i)^{1/2} | n_i - 1 \rangle;\ i = u,\ k, \qquad (220.IV)$$

se obține

$$\frac{\mathrm{d}\, n_u}{\mathrm{d}\, t} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k |F(\vec{k})|^2\, \delta(\hbar\omega_u - \hbar\omega_k)\, [(n_u + 1)\, n_k - n_u (n_k + 1)]. \qquad (221.IV)$$

Pe de altă parte, introducînd un timp de relaxare T_d pentru acest proces, se poate scrie

$$\frac{\mathrm{d}\, n_u}{\mathrm{d}\, t} = -\frac{1}{T_d} (n_k - \bar{n}_u), \qquad (222.IV)$$

$\bar{n}_u$ fiind valoarea la echilibru termic al numărului de magnoni n_u. Presupunînd că acest număr va rămîne constant în timp (ipoteza generală pentru toate procesele de relaxare), din compararea ecuațiilor (221.IV) și (222.IV) rezultă

$$\frac{1}{T_d} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k |F(\vec{k})|^2\, \delta(\hbar\omega_u - \hbar\omega_k). \qquad (223.IV)$$

Efectuînd aceste calcule pînă la sfîrșit, pentru probe și goluri de formă sferică și $H_0 \gg 4\pi M_s$ se obține

$$\Delta H_{\text{gol}} = \frac{1}{\gamma T_d} = \frac{2\pi^5 \gamma^2}{3^{3/2}} \cdot \frac{R}{r_0} \cdot \frac{M_s^3}{\omega^2}, \qquad (224.IV)$$

unde r_0 este raza probei, iar R raza golului. O astfel de dependență a lărgimii liniei de dimensiunea golurilor superficiale a fost pusă în evidență

BUJIAS GENERAL UNIVERSITY LIBRARY

experimental de către Le Craw, Spencer şi Porter [110] pe probe de ferite de ytriu şi fier cu structuri de granat.

Fără a intra în detalii, se poate verifica faptul că printr-un calcul asemănător se găseşte contribuţia celorlalte procese de relaxare la lărgimea liniei de rezonanţă.

Procesele $(3m)$ sînt procese în care numărul de magnoni nu se conservă. Ele sînt condiţionate de partea de anizotropie a hamiltonianului

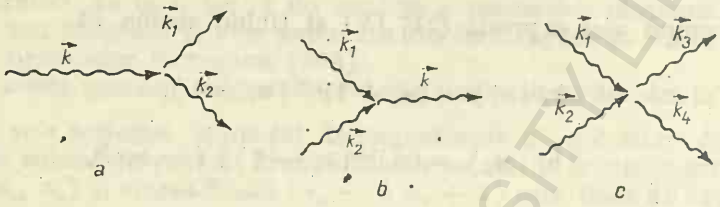


Fig. 28.IV

perturbator şi pot fi de două feluri: de despicare, în care un magnon dă naştere la alţi doi magnoni (fig. 28.IV. *a*), şi de confluenţă, în care doi magnoni se contopesc într-unul singur (fig. 28. IV. *b*).

În fine, procesele $(4m)$ sînt determinate de componenta de schimb a hamiltonianului perturbator şi ele se realizează prin participarea a patru magnoni (fig. 28. IV. *c*). Contribuţia acestora la relaxarea spin-spin este mai mică decît a proceselor $(3m)$.

Relaxarea spin-reţea se realizează prin procese de tip magnon-fonon şi magnon-electron de conductibilitate. Ambele pot fi tratate cu metodica expusă mai sus. Spre exemplu, procesele magnon-fonon pot fi de forma indicată în figura 29.IV şi constau în generarea sau în anihilarea unor fononi cu număr de undă q ca urmare a difuziei magnonilor.

Relaxarea magnon-electron de conductibilitate joacă un mare rol în probele metalice şi în unele ferite cu structură de tip spinel, cu mare conductibilitate electrică.

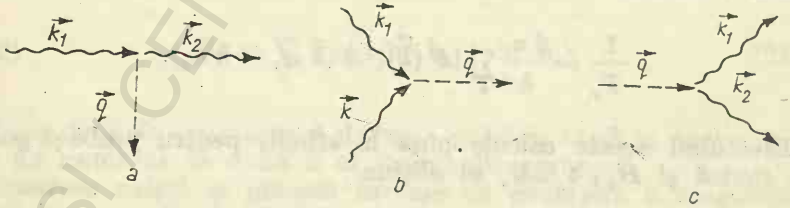


Fig. 29.IV

Aşa cum s-a mai amintit, în RFM o contribuţie însemnată o au în relaxarea modului uniform de precesie procesele de transfer energetic direct reţelei. Aceste procese determină lărgimi ale liniei de rezonanţă cu un maxim în funcţie de temperatură. În acest sens sînt cunoscute

procese ca transferul de sarcină, impuritățile rapid relaxatoare și slab relaxatoare. Transferul de sarcină este specific feritelor cu structură de tip spinel, cu o mare conductibilitate termică. El este propriu-zis un transfer de valențe ale ionului de fier de forma $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Acest transfer reprezintă un „canal de scurgere" a energiei modului uniform de precesie direct rețelei.

Impuritățile slab și rapid relaxatoare au fost descoperite prin doparea probelor monocristaline de granat de ytriu și de fier cu elemente din grupa pămînturilor rare. S-a constatat că, în timp ce impurificarea cu Eu nu determină o lărgire însemnată a liniei de rezonanță, urme mici de numai 0,1% Tb produc o lărgire a liniei de peste 100 de ori. Acest efect nu poate fi pus numai pe seama impurificării, care determină o neomogenitate în probă. S-a constatat că la baza lui stă un mecanism atomic, și anume saltul între două subnivele atomice ale impurității respective, care se face pe seama energiei preluate de la modul uniform de precesie.

O serie de alte procese mai pot interveni în relaxarea RFM, cum sînt dezordinea atomică (de rază scurtă sau lungă), care produce o fluctuație a cîmpului de anizotropie și prin aceasta influențează lărgimea liniei de rezonanță, structura policristalină, structura de domenii etc., toate demonstrînd că teoria relaxării în RFM este una dintre cele mai complexe probleme ale fizicii teoretice moderne. O serie de progrese au fost înregistrate în această direcție, dar faptul că în general calculele dau valori mai mici pentru ΔH decît cele obținute experimental demonstrează fie că unele procese au fost omise, fie că evaluarea celor ce se cunosc nu se face destul de exact.

3.2. *Metodica experimentală în RFM*

În principiu, o instalație experimentală pentru obținerea RFM trebuie să conțină un generator de microunde, un electromagnet pentru crearea cîmpului static H_0 și un instrument pentru detectarea absorbției. Ținînd cont că diapazonul frecvențelor de rezonanță în RFM se întinde de la 10^2 MHz pînă la 10^2 GHz, intensitatea cîmpului magnetic static va trebui să aibă valori cuprinse între 0 și 10^5 Gs. Ca generator de microunde se folosesc clistroane reflex (la puteri mici și medii) și magnetroane care lucrează în regim de impulsuri (la puteri mari). Microunda generată este condusă prin intermediul unor cabluri coaxiale (pentru banda *S*), ghiduri de undă (banda *X* sau *K*) sau plăci paralele (benzi de frecvențe mai înalte) la o cavitate de rezonanță. În domeniul undelor centimetrice și milimetrice ($\nu = 10^9 - 10^{11}$ Hz) se folosesc de obicei ghiduri de undă. Proba se plasează în cavitatea de rezonanță în regiunile în care cîmpul magnetic al microundei este maxim și omogen. În această privință nu există deosebiri față de RES pentru probe de izolatori, în schimb probele

metalice trebuie să facă parte din pereţii cavităţii. De aceea ele fie se lipesc de pereţii acesteia, fie însăşi o porţiune din aceşti pereţi este constituită in metalul feromagnetic pe care urmează să se obţină RFM.

Detecţia absorbţiei se face prin intermediul variaţiei factorului de calitate al cavităţii, variaţie tradusă de către o diodă de detecţie în variaţii de tensiune, care apoi este amplificată şi măsurată prin puncte sau înregistrată continuu. În vederea detecţiei se utilizează fie principiul modulării în frecvenţă, fie în amplitudine cu montaje mai complexe, cum este superheterodinarea. S-a constatat că o mare sensibilitate se obţine în detecţia semnalelor de RFM prin folosirea modulării de înaltă frecvenţă (cîteva sute de kHz) a cîmpului static.

În cazul RFM cu mod uniform de precesie, deoarece se lucrează cu probe de dimensiuni mici, nu se impun pretenţii atît de mari ca în cazul RES sau RMN în privinţa omogenităţii cîmpului magnetic static H_0. În schimb, trebuie de multe ori utilizate cîmpuri foarte intense, pînă la cîţiva zeci de kGs. De asemenea instalaţiile de RFM trebuie să fie însoţite de accesorii destul de complexe necesare pentru orientarea şi rotirea probelor şi pentru variaţia temperaturii mai ales înspre valori mici (chiar şi sub cea a heliului lichid).

În figura 30.IV se dă schema de principiu a unei instalaţii de RFM în care se foloseşte o cavitate de transmisie. În această instalaţie, energia de microunde generată de un clistron *1* este trecută prin intermediul unui atenuator unidirecţional *2* şi al unui atenuator variabil în cavitatea de rezonanţă *3*, în care se introduce proba. Cîmpul magnetic static este realizat de un electromagnet *4*, avînd o astfel de orientare încît să fie perpendicular pe direcţia cîmpului de microunde.

Absorbţia de rezonanţă se obţine prin variaţia treptată a intensităţii cîmpului magnetic pînă cînd se atinge condiţia de rezonanţă. Măsurarea intensităţii cîmpului magnetic se face cu ajutorul unei mici bobine *5*,

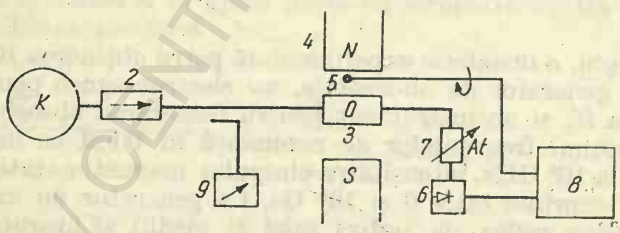


Fig. 30.IV

introdusă între polii electromagnetului. Semnalul de rezonanţă se obţine prin detectarea energiei transmise de cavitate cu ajutorul diodei de detecţie *6*, al cărei regim de lucru se stabileşte cu atenuatorul variabil *7*. Înregistrarea acestui semnal se poate face fie prin puncte, fie în mod continuu. În ultimul caz, tensiunea redresată şi amplificată de la ieşirea

detectorului *6* este înregistrată concomitent cu tensiunea indusă în bobina *5* pe un înregistrator *8*. Frecvența clistronului este stabilizată și se măsoară cu ajutorul unui undametru *9*.

În prezent există foarte multe tipuri de spectrometre de rezonanță folosite în RFM, cu diferite performanțe.

4. Rezonanța magnetică nucleară

4.1. *Nucleul atomic și modele nucleare*

Nucleul reprezintă partea centrală a atomului și este format (după Ivanenko) din protoni și neutroni. Dimensiunile liniare ale nucleului atomic sînt cuprinse între aproximativ $3 \cdot 10^{-13}$—$10 \cdot 10^{-13}$ cm. Numărul de protoni Z cuprinși în nucleu determină numărul atomic al elementului chimic și deci poziția lui în sistemul periodic. În nucleul atomic se poate presupune că este concentrată aproape întreagă masa atomului și, prin urmare, la dimensiunile liniare de 10^{-13}cm materia nucleară este foarte densă $\sim 10^{14}$ g/cm^3. Protonii și neutronii din nucleu sînt legați între ei prin intermediul forțelor nucleare, care se caracterizează prin intensitate mare și rază de acțiune scurtă.

Fiecare nucleu este caracterizat prin numărul sarcinilor pozitive Ze (e fiind sarcina protonului), prin masa M și numărul de masă A, egal cu numărul nucleonilor (protoni și neutroni) cuprins în el, numărul neutronilor fiind $N = A - Z$. Sînt cunoscute nuclee atomice în natură care au Z de la 1 la 104 și A de la 1 la 257. Nucleele cu același Z, dar care diferă prin A se numesc izotopi. Nucleele cu Z și N numere pare sînt mai răspîndite în natură și mai stabile decît nucleele care au Z par și N impar. Cele mai instabile nuclee sînt cele cu Z și N ambele impare. Dependența energiei de separare a nucleonului de numărul nucleonilor în nucleu prezintă un caracter de periodicitate. Nucleele cu numărul neutronilor (sau protonilor) 2, 8, 20, 50, 82 și 126 au cea mai mare energie de legătură, sînt cele mai stabile în reacțiile nucleare, cele mai răspîndite în natură și se numesc *nuclee magice*, iar numerele — *numere magice*.

Nucleul, la fel ca protonul, neutronul sau altă particulă elementară, posedă un moment cinetic propriu, adică spinul I, atît întreg, cît și semiîntreg. Dacă numărul de masă A este par, atunci spinul este semiîntreg. La un număr par de protoni și de neutroni, spinul lor se compensează, adică spinul nucleului este nul în starea fundamentală. În procesul excitării, spinul nucleului poate lua și alte valori diferite de cele corespunzătoare stării fundamentale.

O altă caracteristică importantă a nucleului este momentul magnetic $\vec{\mu}_I = g e \hbar \vec{I}/2Mc$, unde g este factorul Lande.

Abaterea formei nucleului atomic de la simetria sferică determină momentul electric de cvadripol Q. Cînd momentul electric de cvadripol este $+Q$, înseamnă că nucleul are forma unui elipsoid de rotaţie alungit, iar pentru momentul electric de cvadripol $-Q$ înseamnă că nucleul are forma unui elipsoid de rotaţie turtit; $Q \neq 0$ numai la nucleele pentru care $I \geqslant 1$.

În teoria nucleului, rezolvarea problemelor de mişcare a nucleonilor în interiorul nucleului nu are o soluţie matematică directă şi din această cauză se recurge la diferite modele nucleare. Acestea, evident, sînt multe şi răspund diverselor probleme din fizica nucleară. Pînă în prezent încă nu există o teorie generală care să explice toate proprietăţile nucleului atomic şi să răspundă la toate problemele relative la structura nucleului.

Unul dintre primele modele nucleare a fost cel hidrodinamic, conform căruia nucleul atomic este format dintr-o picătură de lichid protono-neutronic, întrucît nucleonii interacţionează puternic între ei, la fel ca moleculele într-o picătură de lichid. Pe baza acestui model s-a putut stabili formula care dă energia de legătură din nucleu, s-a stabilit că nucleele grele sînt instabile şi s-a explicat spectrul colectiv al oscilaţiilor hidrodinamice ale nucleului.

Dintre toate modelele nucleare existente în prezent, fără îndoială cele mai eficiente s-au arătat modelul nucleului în pături şi modelul generalizat.

4.1.1. Modelul nucleului în pături

Conform acestui model, nucleonii în cadrul nucleului se mişcă aproape independent în cîmpul selfconsistent creat de înşişi nucleonii. Potenţialul cîmpului selfconsistent are forma unei gropi de potenţial, în care nucleonii ocupă nivele energetice determinate. Grupa nivelelor energetice apropiate ca valoare între ele, formează o pătură nucleară. Intervalul energetic dintre două pături este mult mai mare decît intervalul dintre două nivele din cadrul unei pături. Din această cauză, nucleul cu păturile complete posedă o stabilitate ridicată. Modelul nucleului în pături explică foarte bine existenţa nucleelor magice, adică nucleele care conţin 2, 8, 20, 50, 82, 126 protoni sau neutroni, în care are loc completarea păturilor nucleare.

Întrucît din teorie nu rezultă forma potenţialului cîmpului selfconsistent, el trebuie ales de aşa manieră încît să răspundă cerinţelor. Cea mai potrivită aproximaţie la dimensiunile nucleului este potenţialul cu simetrie sferică, aşa cum l-a ales Mayer:

$$V = V(r) + U(r)(\vec{s}\,\vec{l}), \qquad (225.IV)$$

unde $\vec{s}$ şi $\vec{l}$ reprezintă spinul, respectiv momentul orbital al nucleonului, iar r distanţa nucleonului faţă de centrul nucleului. Din experienţele de

împrăştiere a nucleonilor de mică energie pe nuclee şi de asemenea din compararea nivelelor calculate după modelul în pături cu experienţa, rezultă că potenţialul $V(r)$ are forma gropii de potenţial cu fundul plan şi cu marginile rotunjite. Al doilea termen (225.IV) ţine cont de interacţiunea spin-orbită a nucleonilor, care se presupune destul de intensă.

Într-un cîmp cu simetrie sferică a nucleului cu potenţialul (225.IV), starea nucleonilor se caracterizează prin numerele cuantice n, l, i, m. Numărul cuantic principal n determină dispunerea nivelelor de energie pentru un l dat. Numerele l, i şi m reprezintă numărul cuantic orbital, numărul cuantic total al nucleonului şi m proiecţia lui $\vec{i} = \vec{l} + \vec{s}$ pe o direcţie oarecare. Pentru notarea stărilor energetice caracterizate prin numere cuantice orbitale diferite $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$ se folosesc aceleaşi notaţii spectroscopice ca şi pentru stările cuantice electronice s, p, d, f, g etc. Pentru l dat, numărul cuantic i ia două valori $i = l \pm 1/2$, corespunzătoare orientării paralele şi antiparalele a momentelor de spin şi orbitale ale nucleonului. Întrucît produsul scalar $(\vec{s}\,\vec{l})$ are diferite semne pentru cuplajul $i = l + \frac{1}{2}$ şi $i = l - \frac{1}{2}$, atunci două nivele cu acelaşi l şi cu i diferiţi se deosebesc din punct de vedere energetic în mod esenţial. Cu alte cuvinte, interacţiunea spin-orbită determină despicarea nivelelor cu $l \neq 0$ în două subnivele, cel mai jos fiind situat nivelul cu $i = l + \frac{1}{2}$ (conform unei reguli empirice). Distanţa dintre nivelele energetice creşte pe măsura creşterii lui l, aşa cum se poate vedea din modelul nucleului în pături, reprezentat în figura 31.IV, unde cu cerculeţe sînt marcate numerele magice, iar fiecărui nivel îi sînt ataşate numerele cuantice n, l şi i. Umplerea nivelelor cu protoni şi cu neutroni are loc independent, însă cu respectarea principiului lui Pauli. Pe fiecare nivel protonic se pot dispune $2i + 1$ protoni şi tot atîţia neutroni pe fiecare nivel neutronic. Ca urmare a interacţiunii spin-orbită, nivelele energetice despicate, cu $i = l + \frac{1}{2}$ pentru $l \geqslant 3$, trec în pătura nucleonică mai joasă. Calculul direct al numerelor de umplere cu nucleoni în păturile nucleonice astfel formate începînd cu pătura $1\,s_{1/2}$ dă exact numerele magice indicate în figura 31.IV.

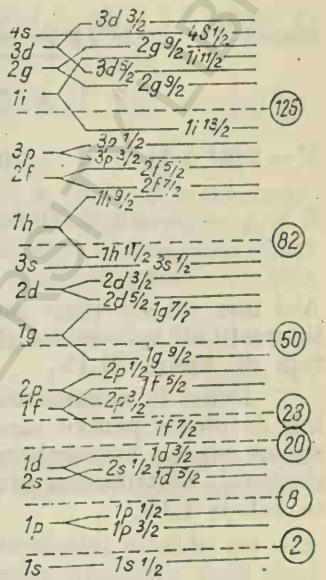


Fig. 31.IV

Sistemul de nivele energetice reprezentate în figura 31.IV parţial se poate obţine din ecuaţia lui Schrödinger, considerînd în primă aproximaţie o groapă de potenţial sub formă dreptunghiulară [111]. În felul acesta se obţine sistemul de stări şi numerele de umplere:

Starea	$1s$	$1p$	$2s$	$1d$	$1f$	$2p$	$1g$	$2d$	$2s$	$1h$	$2f$	$3p$	$1i$	$2g$	$3d$	$4s$
l	0	1	0	2	3	1	4	2	0	5	3	1	6	4	2	0
$N=2(2l+1)$	2	6	2	10	14	6	18	10	2	22	14	6	26	18	10	2
ΣN	2	8	10	20	34	40	58	68	70	92	106	112	138	156	166	168

Aici însă nu s-a ţinut seama de despicarea nivelelor energetice datorită interacţiunii spin-orbită şi deci tabloul nivelelor energetice este incomplet faţă de figura 31.IV.

Luînd în considerare interacţiunea spin-orbită, se constată că nivelele despicate pentru care $l \geqslant 3$, trec în pătura nucleonică mai joasă şi se pot explica numerele magice, care de fapt constituie un rezultat experimental. Distribuirea nivelelor energetice în pături nucleonice este dată în tabela 1.IV.

Tabela 1.IV

Pătura	Starea	$m = 2i + 1$	$N = \Sigma m$
I	$1s_{1/2}$	2	2
II	$1p_{3/2}\ 1p_{1/2}$	$4+2=6$	8
III	$1d_{5/2}\ 2s_{1/2}\ 1d_{3/2}$	$6+2+4=12$	20
IV	$1f_{7/2}\ 2p_{3/2}\ 1f_{5/2}\ 2p_{1/2}\ 1g_{9/2}$	$8+4+6+2+10=30$	50
V	$1g_{7/2}\ 2d_{5/2}\ 2d_{3/2}\ 3s_{1/2}\ 1h_{11/2}$	$8+6+4+2+12=32$	82
VI	$1h_{9/2}\ 2f_{7/2}\ 2f_{5/2}\ 3p_{3/2}\ 3p_{1/2}\ 1i_{13/2}$	$10+8+6+4+2+14=44$	126

Cea mai simplă variantă a modelului nuclear în pături este modelul uniparticulă, în care se presupune că toţi nucleonii nucleului, cu excepţia ultimului, cel impar, se unesc în perechi, formînd un schelet inert care nu influenţează asupra proprietăţilor nucleului cu A impar, cum sînt spinul, paritatea, momentul electric de cvadripol, momentul magnetic dipolar al nivelului fundamental şi excitat, energiei şi probabilităţii de tranziţie β şi γ. Toate aceste proprietăţi se explică cu ajutorul stării nucleonului impar, cel mai slab legat. Ca exemplu aplicativ se va considera explicarea spinului nucleului stabil O^{17}, care a fost stabilit prin măsurători directe ca fiind $I = 5/2$. Modelul nuclear în pături, după cum se poate vedea

din figura 31.IV, stabileşte că al nouălea nucleon trebuie să se găsească în starea energetică $1d_{5/2}$, ceea ce este în acord cu experienţa.

Conform modelului nuclear în pături uniparticulă, momentul magnetic al nucleului impar μ (în magnetoni nucleari $e\hbar/2Mc$) este

$$\mu = (i - 1/2)\, g_l + \mu_s, \text{ pentru } i = l + 1/2 \qquad (226.IV)$$

şi

$$\mu = i g_l + \frac{i}{i+1}\left(\frac{1}{2} g_l - \mu_s\right), \text{ pentru } i = l - 1/2, \qquad (227.IV)$$

unde μ_s este momentul magnetic al nucleonului, g_l factorul g nucleonic care pentru proton este $g_l = 1$, şi $\mu_s = 2{,}79$, iar pentru neutron $g_l = 0$ şi $\mu_s = -1{,}91$. Majoritatea nucleelor impare au momentul magnetic situat între limitele de mai sus. Momentul electric de cvadripol pentru nucleele impare trebuie să fie dat de

$$Q = -e\langle r^2\rangle \frac{2i-1}{2i+1} g_l, \qquad (228.IV)$$

unde $\langle r^2\rangle$ este media pătratului distanţei nucleonului impar faţă de centrul nucleului. Relaţia (228.IV) dă, de fapt, valori Q mult mai mici decît cele experimentale.

Pornind de la o astfel de imagine asupra nucleului atomic, nu este greu să se înţeleagă fenomenul absorbţiei magnetice nucleare; dată fiind explicaţia spinului nuclear şi a momentului electric de cvadripol, se poate înţelege ce reprezintă starea fundamentală şi starea excitată a nucleului atomic.

4.2. *Principiul fenomenului de rezonanţă magnetică nucleară*

Nucleul atomic, după cum s-a văzut, posedă un moment magnetic nuclear, care este legat de numărul cuantic de spin I prin relaţia

$$\vec{\mu}_I = g_I\, \mu_n\, \vec{I}, \quad |\vec{I}|^2 = I(I+1), \qquad (229.IV)$$

unde g_I se numeşte factor g nuclear şi se defineşte analog cu factorul Landé, iar μ_n este magnetonul nuclear, asemănător cu magnetonul Bohr, cu deosebirea că în loc de masa electronului intervine masa protonului [112]:

$$\mu_n = \frac{e\hbar}{2Mc} = (0{,}505038 \pm 0{,}00018)\, 10^{-23} \text{ erg/Gs}. \qquad (230.IV)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Momentul magnetic al protonului (care are spinul $I = 1/2$) este

$$\mu_p = + 2{,}79267\ \mu_n, \tag{231.IV}$$

iar valoarea factorului g_I este de obicei mai mare decît 2 din spectroscopia atomică (în cazul protonului $g_I > 5$).

S-a demonstrat că, în cazul cînd numărul particulelor nucleare este impar, I are o valoare semiîntreagă, iar cînd acest număr este par are o valoare întreagă. Dacă însă atît numărul protonilor, cît şi cel al neutronilor este par, atunci I are valoarea zero.

Expresia pentru momentul nuclear mai poate fi dată şi sub forma

$$\vec{\mu}_I = \gamma \hbar \vec{I}, \quad |\vec{I}|^2 = I(I+1), \tag{232.IV}$$

unde γ se numeşte *raport giromagnetic nuclear* şi este o mărime caracteristică pentru fiecare element. Mărimea $\gamma/2\pi$ pentru elementele cu $I \neq 0$ are valori cuprinse între 500 şi 5 000.

Sub acţiunea unui cîmp magnetic omogen şi constant H_0, nivelele energetice nucleare corespunzătoare stărilor cu diferite valori ale proiecţiei spinului nuclear pe direcţia cîmpului (numărul cuantic magnetic m_I) se despică în $2I + 1$ subnivele energetice, energia fiecărui subnivel fiind determinată de valoarea lui m_I:

$$E_m = - \gamma \hbar m_I H_0 \quad \text{sau} \quad E_m = - g_I \mu_n m_I H_0, \tag{233.IV}$$

distanţa dintre două nivele fiind $\Delta E = \gamma \hbar H_0$. În acest caz, g_I se mai numeşte *factor de despicare spectroscopică*, iar m_I poate lua valorile

$$m_I = -I, -I+1, \ldots, I-1, I. \tag{234.IV}$$

Între subnivelele Zeeman nucleare pot avea loc tranziţii nucleare, dominate de regula de selecţie

$$\Delta m_I = \pm 1. \tag{235.IV}$$

Prin urmare, radiaţia electromagnetică poate provoca o tranziţie nucleară în cazul în care este îndeplinită condiţia

$$h \nu_0 = g_I \mu_n H_0 \tag{236.IV}$$

sau

$$h \nu_0 = \gamma \hbar H_0, \tag{237.IV}$$

BCU IAŞI / CENTRUL VECHI / LIBRARY

care se mai scrie

$$\omega_0 = \gamma H_0 \tag{238.IV}$$

şi care constituie condiţia de rezonanţă nucleară, de unde se observă că frecvenţa radiaţiei electromagnetice de tranziţie nucleară este direct proporţională cu cîmpul magnetic aplicat probei şi această frecvenţă are o valoare specifică fiecărui element în parte (fiecărui tip de nucleu).

Tranziţiile care satisfac relaţia (235.IV) sînt produse cu ajutorul unei radiaţii electromagnetice polarizate circular într-un plan perpendicular pe direcţia cîmpului H_0.

În prezentarea intuitivă a condiţiei de rezonanţă se apelează de obicei la demonstraţia clasică a mişcării dipolilor magnetici elementari în cîmp magnetic. Astfel nucleul atomic care posedă un spin $I \neq 0$ poate fi asimilat cu un dipol magnetic care, introdus într-un cîmp magnetic constant H_0, va interacţiona cu acest cîmp. Ecuaţia de mişcare a momentului $\vec{\mu}_I$ este dată de relaţia

$$\frac{\mathrm{d}\vec{\mu}_I}{\mathrm{d}t} = \gamma [\vec{\mu}_I \vec{H}_0]. \tag{239.IV}$$

Soluţia ecuaţiei conduce la precesia Larmoor a momentului $\vec{\mu}_I$ în jurul lui $\vec{H}_0$ cu viteza unghiulară $\omega_0 = \gamma H_0$. Dacă acum se aplică un cîmp variabil $\vec{H}_1$ ($H_1 \ll H_0$) de frecvenţă ω, polarizat circular într-un plan perpendicular pe $\vec{H}_0$, atunci cîmpul total care acţionează asupra momentului magnetic va fi $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_1$. Dacă se consideră un sistem de coordonate cu axa z de-a lungul lui $\vec{H}_0$ şi cu axa x de-a lungul lui $\vec{H}_1$, ecuaţia de mişcare a dipolului în acest sistem va fi [93]

$$\frac{\mathrm{d}'\vec{\mu}_I}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\vec{\mu}_I}{\mathrm{d}t} - [\vec{\omega}\,\vec{\mu}_I], \tag{240.IV}$$

unde $\frac{\mathrm{d}'\vec{\mu}_I}{\mathrm{d}t}$ este derivata în noul sistem. Înlocuind prima ecuaţie în a doua, obţinem de asemenea o ecuaţie de mişcare în noul sistem :

$$\frac{\mathrm{d}'\vec{\mu}_I}{\mathrm{d}t} = \gamma [\vec{\mu}_I (\vec{H}_0 + \vec{\omega}\gamma^{-1})], \tag{241.IV}$$

unde rolul cîmpului $\vec{H}_0$ îl are $\left(\vec{H}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}\right)$ și se definește ca un *cîmp magnetic efectiv*, care se rotește împreună cu sistemul mobil. În cazul acțiunii cîmpului H_1 în acest sistem, ecuația de mișcare se va scrie [113]

$$\frac{1}{\gamma}\frac{\mathrm{d}'\vec{\mu}_I}{\mathrm{d}t} = \left[\vec{\mu}_I\left(\vec{k}\left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right) + \vec{i}H_1\right)\right] = \vec{\mu}_I \vec{H}_{ef}, \qquad (242.IV)$$

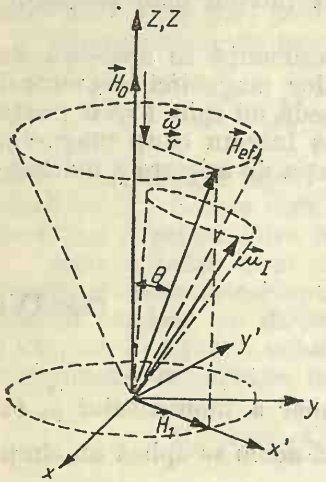


Fig. 32.IV

unde

$$\vec{H}_{ef} = \vec{k}\left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right) + \vec{i}H_1, \qquad (243.IV)$$

avînd modulul

$$H_{ef} = \left[\left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + H_1^2\right]^{1/2}, \qquad (244.IV)$$

iar orientarea direcției față de $\vec{H}_0$ fiind dată prin unghiul θ :

$$\mathrm{tg}\,\theta = H_1 (H_0 - \omega\,\gamma^{-1})^{-1}. \qquad (245.IV)$$

Ecuația (242.IV) duce la o soluție din care rezultă în final că momentul magnetic $\vec{\mu}_I$ execută o mișcare complexă (fig. 32.IV), compusă din mișcarea sa în jurul cîmpului efectiv $\vec{H}_{ef}$ cu o viteză unghiulară $\omega' = \gamma H_{ef}$, care la rîndul său se rotește în jurul cîmpului magnetic $\vec{H}_0$. Din relațiile date pentru H_{ef} și valoarea lui γ rezultă că $\omega \gg \omega'$, deci momentul magnetic execută o mișcare de precesie în jurul lui $\vec{H}_0$, oscilînd lent deasupra și sub conul de precesie.

În cazul cînd frecvența cîmpului magnetic H_1 este egală cu cea de precesie ($\omega = \omega_0$), cîmpul efectiv H_{ef} se reduce la cîmpul H_1 (vezi relația (243.IV)), iar momentul magnetic $\vec{\mu}_I$ va oscila deasupra și dedesubtul planului de rotație al lui $\vec{H}_1$. Dacă spinul dipolului magnetic studiat este $I = 1/2$ și la momentul inițial este orientat în lungul cîmpului magnetic static, conul de precesie al lui $\vec{\mu}_I$ în jurul lui $\vec{H}_1$ degenerează într-un plan, iar la rezonanță direcția momentului magnetic oscilează între $+z$ și $-z$.

4.2.1. Descrierea cuantică a fenomenului de rezonanță magnetică nucleară

O privire generală asupra fenomenului de rezonanță magnetică nucleară are ca scop de a estima o serie de interacțiuni care participă la acest fenomen și, în consecință, forma generală a liniei de rezonanță și factorii care o determină.

4.2.1.1. *Absorbția energiei de radiofrecvență în sistemul de spini nucleari.* În afară de dipolii magnetici sînt luați în considerare în schimburile de energie electromagnetică și termenii de cvadripol, care aduc un aport în energia de interacțiune în cazurile în care nucleul se găsește în cîmp electric neomogen. În lichide și gaze, în primă aproximație, nu apar efecte de cvadripol, pe cînd în cristal există gradienți ai cîmpului electric,de aceea momentele cvadripolare duc la termeni suplimentari de relaxare și deci la despicarea liniilor.

Pentru descrierea rezonanței magnetice nucleare se consideră energia de interacțiune care este dată de expresia

$$W_m = -\vec{\mu}_I (\vec{H}_0 + \vec{H}'), \tag{246.IV}$$

unde $\vec{H}_0$ este cîmpul magnetic exterior, iar $\vec{H}'$ un cîmp suplimentar care poate fi condiționat de mai multe cauze:

$$\vec{H}' = \vec{H}_J + \vec{H}_D + \vec{H}_U, \tag{247.IV}$$

unde $\vec{H}_J$ este cîmpul magnetic al învelișului electronic, $\vec{H}_D$ aportul diamagnetic al electronilor, iar $\vec{H}_U$ cîmpul dat de atomii vecini.

În cazul studiat, $\vec{H}_J = 0$, luîndu-se nuclee ale atomilor sau moleculelor diamagnetice, $H_D \sim 10^{-5}\ H_0$, iar H_U depinde de susceptibilitatea și forma probei și de asemenea de interacțiunea cu spinii vecini și cu atomii și moleculele înconjurătoare. Ultima interacțiune condiționează fenomenele de relaxare și de despicare a liniei ca rezultat al legăturii dintre spinii nucleari.

Energia de interacțiune poate lua valori discrete, date de relația (233.IV). Numărul de nuclee în starea cu energia E_m este

$$N_m = AN_0 \exp\left(\frac{m_I \gamma \hbar H_0}{k T}\right), \tag{248.IV}$$

unde

$$A^{-1} = \sum_{-I}^{I} \exp\left(\frac{m_I \gamma \hbar H_0}{k T}\right),$$

N_0 fiind densitatea de nuclee $\left(N_0 = \sum_{-I}^{I} N_m\right)$. Mărimea $\gamma \hbar H_0/kT$ are o valoare mică în aproximația de temperaturi înalte, aproximativ $7 \cdot 10^{-6}$ pentru $H_0 = 10^4$ Gs, de aceea expresia N_m se poate dezvolta în serie, unde $A^{-1} = 2I + 1$, rezultînd

$$N_m = \frac{N_0}{2I+1}\left(1 + m_I \frac{\gamma \hbar H_0}{k T}\right), \tag{249.IV}$$

de unde se observă că diferența de populație dintre două nivele energetice adiacente este foarte mică [112].

Dacă se ia cazul cînd asupra ansamblului de spini care se află în cîmp H_0 acționează un timp determinat, o perturbație

$$H(t) = 2H_1 \cos \omega t, \tag{250.IV}$$

densitatea de energie și valoarea medie în timp a acestei perturbații fiind

$$u(t) = \frac{1}{2\pi} H_1^2 \cos^2 \omega t, \ \langle u \rangle = \frac{1}{4\pi} H_1^2, \tag{251.IV}$$

atunci energia perturbației în acest cîmp va fi

$$U = -(\vec{\mu}_I \vec{H}(t)) = -\gamma \hbar \vec{I} \vec{H}(t) = -\mu_1 2H_1 \cos \omega t, \tag{252.IV}$$

unde s-a notat cu μ_1 componenta momentului magnetic în direcția cîmpului perturbator. Sub formă complexă, expresia operatorului de perturbație se scrie

$$\mathbf{U} = -\boldsymbol{\mu}_1^* H_1 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}), \ \boldsymbol{\mu}_1^* - \text{complex}. \tag{253.IV}$$

Considerînd un sistem de spini izolați, probabilitatea ca sub acțiunea perturbației **U** sistemul care se găsea în momentul $t = 0$ în starea E_0 să treacă după timpul t în starea E_n este

$$P_n = |a_n(t)|^2, \tag{254.IV}$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde

$$a_n(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \langle n|\mathbf{U}|0\rangle \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_0 - E_n)t\right]dt, \qquad (255.IV)$$

care se mai scrie, pe baza relației (253.IV), sub forma

$$a_n(t) = -\frac{1}{i\hbar}\langle n|\mu_1^*|0\rangle H_1\left\{\int_0^t \exp\left[i(\omega + \omega_{0n})t\right]dt + \int_0^t \exp\left[-i(\omega - \omega_{0n})t\right]dt\right\}, \qquad (256.IV)$$

unde

$$\omega_{0n} = (E_n - E_0)\hbar^{-1}.$$

În timpul absorbției de energie $\omega_{0n} > 0$ și întrucît $\omega > 0$, prima integrală (256.IV) este funcție de timp într-un mod de înaltă frecvență și nu poate mări în timp aportul la $a_n(t)$ și de aceea nu se va mai lua în considerare. Calculînd a doua integrală și înlocuind $a_n(t)$ în expresia lui P_n, se obține

$$P_n = \frac{4}{\hbar^2} H_1^2 |\langle n|\mu_1^*|0\rangle|^2 \frac{\sin^2\left[(\omega_0 - \omega_{0n})/2\right]t}{(\omega - \omega_{0n})^2}, \qquad (257.IV)$$

unde $\vec{H}_1$ și $\vec{\mu}_1$ sînt perpendiculare pe cîmpul $\vec{H}_0$. Din (257.IV) se observă că $P_n = kt^2$ pentru $\omega \to \omega_{0n}$, deci prin acțiunea scurtă a cîmpului H_1 la frecvența de rezonanță posibilitatea de tranziție crește pătratic în timp.

În expresia lui P_n am presupus că de-a lungul cîmpului perturbator nivelele de energie nu se schimbă. Totuși s-a văzut că în sistemul de coordonate rotitor spinii efectuează o nutație în jurul direcției cîmpului efectiv. De aceea, pentru a lua în considerare acest lucru, se înlocuiește mărimea $(\omega - \omega_{0n})$ cu $[(\omega - \omega_{0n})^2 + \omega_1^2]^{1/2}$, unde $\omega_1 = \gamma H_1$. În acest caz, pentru $\omega - \omega_{0n} = 0$, probabilitatea de tranziție se scrie

$$P_{n,\Delta\omega=0} = \frac{4}{\hbar^2} H_1^2 |\langle n|\mu_1^*|0\rangle|^2 \frac{\sin^2\left[(\omega_1/2)\,t\right]}{\omega_1^2}. \qquad (258.IV)$$

Astfel P are un maxim pentru $\omega_1 t = \pi$. Pentru $I = 1/2$ aceasta corespunde la reorientarea spinilor antiparalel cu cîmpul $\vec{H}_0$.

Mărimea absorbției energiei la rezonanță pentru un sistem de spini legați depinde de probabilitatea de tranziție în unitatea de timp și de

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

numărul stărilor între care pot avea loc tranziții. Probabilitatea de tranziție în unitatea de timp $W_{0\to n}$ va fi egală cu

$$W_{0\to n} = \frac{\mathrm{d}P_n(t)}{\mathrm{d}t}, \tag{259.IV}$$

dar $P_n(t)$ nu poate fi scoasă din relația (257.IV), fiindcă expresia este valabilă pentru nuclee care nu interacționează între ele. Despre interacțiune se poate spune doar că determină lărgimea domeniului de rezonanță. Pentru a ține cont de interacțiune se introduce noțiunea de distribuție spectrală a frecvențelor de rezonanță pentru grupuri separate de spini în probă și se va generaliza problema uniparticulă. În acest scop se introduce *factorul de pondere* pentru diferite frecvențe, $g(\nu)$, în expresia probabilității elementare (257.IV), factor care îndeplinește condiția de normare

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\nu)\,\mathrm{d}\nu = 1 \quad \text{sau} \quad \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega)\,\mathrm{d}\omega = 1. \tag{260.IV}$$

Pentru determinarea probabilității totale se însumează toate probabilitățile de tranziție separate sau se integrează după toate $\Delta\omega = \omega - \omega_{0n}$. Pe de altă parte, ținînd cont că absorbția poate avea loc numai dacă este satisfăcută regula de selecție $\Delta m_I = -1$ și înlocuind $0 \to n$ cu $m \to m-1$ cu o pondere constantă $g(\nu)$, probabilitatea de tranziție va avea forma

$$P_n(t) = \frac{1}{\hbar^2} H_1^2 |\langle m-1|\mu_1^*|m\rangle|^2 g(\nu) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2(1-\cos\Delta\omega t)}{(\Delta\omega)^2} \frac{\mathrm{d}\Delta\omega}{2\pi}, \tag{261.IV}$$

Efectuînd integrarea, luînd $\vec{H}_1 \| x$ și înlocuind μ_1 cu μ_x, se obține

$$\langle P_n\rangle = g(\nu)\frac{H_1^2}{2}|\langle m-1|\mu_x^*|m\rangle|^2 t \tag{262.IV}$$

și deci probabilitatea de tranziție în unitatea de timp este

$$\langle W\rangle_{m\to m-1} = \frac{g(\nu)H_1^2}{\hbar^2}|\langle m-1|\mu_x^*|m\rangle|^2. \tag{263.IV}$$

Energia totală absorbită de către sistemul de spini legați la acțiunea radiației exterioare $h\nu_0$ este

$$\mathcal{E}(\nu) = \sum_{m=I}^{-I+1} (N_m - N_{m-1})\langle W\rangle_{m\to m-1} h\nu_0. \tag{264.IV}$$

Se vede uşor din (249.IV) că în absenţa cîmpului exterior diferenţa de populaţie dintre nivelele de energie este mică şi în primă aproximaţie

$$\Delta N_m = N_m - N_{m-1} = \frac{N_0}{2I+1}\frac{h\nu_0}{kT}. \qquad (265.IV)$$

Mărimea $N_0/(2I+1)$ este populaţia medie pe care o are fiecare din cele $2I+1$ nivele în cazul distribuţiei uniforme. De aceea ΔN_m în domeniul de radiofrecvenţă este foarte mic.

Ca rezultat al absorbţiei, ΔN_m se micşorează; crescînd densitatea pe nivelul superior, creşte de asemenea emisia şi astfel ΔN_m este funcţie de timp. O astfel de „încălzire" a sistemului de spini şi, legată de ea, micşorarea lui $\mathcal{E}(\nu)$ nu pot avea loc decît în cazul cînd sistemul de spini transmite energia sa reţelei fără emisie de radiaţie şi trece în starea fundamentală. În felul acesta se vorbeşte despre interacţiunea spin-reţea, reţea considerîndu-se toate gradele de libertate a probei.

Calculînd elementul de matrice $\langle m-1|\mu_x^*|m\rangle$, rezultă

$$\langle m-1|\mu_x^*|m\rangle = \frac{1}{2}\gamma\hbar\sqrt{(I+m)(I-m+1)} \qquad (266.IV)$$

şi în acest caz energia absorbită ia forma

$$\mathcal{E}(\nu) = \frac{\gamma^2 H_1^2 \hbar^2 \nu_0^2 I(I+1)N_0}{6kT} g(\nu). \qquad (267.IV)$$

Această relaţie determină puterea absorbită de la cîmpul alternativ polarizat liniar, de amplitudine $2H_1$.

4.2.1.2. *Relaxarea magnetică nucleară.* Dacă se consideră un sistem de spini cu valoarea $I = 1/2$ care se găseşte în echilibru la temperatura T şi se introduce într-un cîmp magnetic H_0, între cele două nivele energetice despicate prin efect Zeeman nuclear, se va face o distribuţie de populaţie conform legii lui Boltzmann, dacă N_+ şi N_- sînt populaţiile celor două nivele, adică

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp(\gamma\hbar H_0/kT) \cong 1 + \frac{\gamma\hbar H_0}{kT}. \qquad (268.IV)$$

Pentru cercetarea distribuţiei spinilor nucleari pe stările energetice posibile, uneori se foloseşte noţiunea de *temperatură de spin* T_s, determinată de raportul $\frac{N_+}{N_-} = 1 + \gamma\hbar H_0/kT_s$, care la echilibru coincide cu

T. Dacă diferenţa $N_+ - N_- = n_0$ este mai mică decît valoarea sa de echilibru, se spune că temperatura de spin este mai mare decît temperatura reţelei (sistemul se încălzeşte).

Prin aplicarea unei perturbaţii din exterior (cîmpul de radiofrecvenţă), populaţia nivelului inferior scade, tinzînd către o egalizare cu cea a nivelului superior, datorită absorbţiei de energie electromagnetică de către spini, iar ca rezultat temperatura de spin creşte, depăşind temperatura reţelei cu care era în echilibru în absenţa cîmpului de radiofrecvenţă.

Problema esenţială în acest caz este găsirea timpului în care sistemul de spini revine la echilibru, adică temperatura de spin redevine egală cu cea a reţelei, în cazul cînd se înlătură cîmpul de radiofrecvenţă sau, ceea ce este acelaşi lucru, în cît timp se stabileşte echilibrul sistemului de spini pe nivelele energetice cînd asupra probei se aplică un cîmp magnetic static H_0 (în absenţa cîmpului de radiofrecvenţă). Fenomenul se numeşte relaxare spin-reţea, iar acest timp se notează cu T_1 şi este funcţie de gradele de libertate ale substanţei de studiu, fiind denumit timp de relaxare spin-reţea.

Astfel, în cazul studiat al sistemului de spini în echilibru în cîmpul H_0, dacă dintr-o cauză oarecare echilibrul se strică, sistemul de spini va tinde exponenţial spre noua stare de echilibru:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{th} = \frac{n_0 - n}{T_1}, \tag{269.IV}$$

unde n este valoarea momentană a diferenţei $(N_+ - N_-)$. Interacţiunea a fost estimată din ciocnirile în mişcarea browniană neuniformă şi de asemenea ca rezultat al oscilaţiilor reţelei şi fenomenelor asociate, pentru care variaţia s-a notat cu (th).

Cîmpul de radiofrecvenţă schimbă atît pe N_+, cît şi N_-. Astfel, într-un interval de timp dt avem

$$\begin{aligned} N_-(t + dt) &= N_-(t) - N_-(t)\, W\, dt + N_+(t)\, W\, dt, \\ N_+(t + dt) &= N_+(t) - N_+(t)\, W\, dt + N_-(t)\, W\, dt, \end{aligned} \tag{270.IV}$$

de unde

$$n(t + dt) = n(t) - 2\, n(t)\, W\, dt, \tag{271.IV}$$

deci

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{RF} = -2Wn. \tag{272.IV}$$

Rezultă că variația totală a populației va fi de forma

$$\frac{dn}{dt} = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{th} + \left(\frac{dn}{dt}\right)_{RF} = \frac{n_0 - n}{T_1} - 2nW. \qquad (273.IV)$$

La stabilirea echilibrului $dn/dt = 0$, și deci se obține

$$n = n_0 \frac{1}{1 + 2WT_1}. \qquad (274.IV)$$

În cazul nucelelor cu spin $I > 1/2$ se poate vorbi de un timp de relaxare spin-rețea analog în cazul cînd la echilibru raportul populațiilor pe toate nivelele energetice este același. Pentru lichide, valoarea lui T_1 este cuprinsă între 10^{-2} și 10^2 s, iar pentru ionii paramagnetici poate ajunge pînă la 10^{-4} s.

În solide, T_1 este de obicei mai mare și crește cu scăderea temperaturii.

Din expresia (274.IV) se observă că atîta timp cît $2WT_1 \ll 1$, $n \sim n_0$ și absorbția de energie poate avea loc în continuare. Cînd însă acest factor crește, n se micșorează, fenomenul tinzînd către saturație (egalizarea populațiilor). Factorul $1/(1 + 2WT_1)$ se numește factor de saturație S:

$$S = (1 + 2WT_1)^{-1}. \qquad (275.IV)$$

Timpul de relaxare se poate defini prin relația

$$T_1 = \frac{1}{2W}. \qquad (276.IV)$$

Expresia probabilității (263.IV) pentru tranziția $+1/2 \rightarrow -1/2$ devine

$$W_{+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}} = \frac{1}{4}\gamma^2 H_1^2 g(\nu) \qquad (277.IV)$$

care, înlocuită în (274.IV), conduce la

$$n = n_0 \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{2}\right)\gamma^2 H_1^2 T_1 g(\nu)}. \qquad (278.IV)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În felul acesta, ținînd cont de relaxarea spin-rețea, energia absorbită în unitate de timp devine

$$\mathcal{E}(\nu) = N_0 \frac{I(I+1)\,\hbar^2\,\nu_0^2\,H_1^2}{6\,k\,T} \cdot \frac{g(\nu)}{1 + (1/2)\,\gamma^2\,H_1^2\,T_1\,g(\nu)}, \tag{279.IV}$$

unde expresia

$$\frac{1}{1 + (1/2)\,g(\nu)\,H_1^2\,T_1^2\,\gamma^2} = S \tag{280.IV}$$

este factorul de saturație.

De aici se poate observa că saturația poate interveni la o substanță cu T_1 determinat prin creșterea intensității cîmpului de radiofrecvență H_1 la o valoare adecvată.

Cîmpul magnetic creat de un dipol nuclear are ordinul de mărime $H_{loc} \sim \mu_n\, r^{-3} \sim 5$ Oe la o distanță de 1 Å; prin urmare, cîmpul de rezonanță pentru fiecare nucleu se va schimba într-un domeniu oarecare, de unde rezultă o împrăștiere corespunzătoare a frecvențelor de rezonanță ω_0, ocupînd un domeniu $\delta\,\omega_0 \cong \gamma\,H_{loc} \sim 10^5\ s^{-1}$. Acest fenomen, care duce la lărgirea liniei de rezonanță datorită interacțiunii din cadrul sistemului de spini legați, a fost caracterizat prin mărimea $g(\nu)$, denumită și funcția de formă a liniei. Dacă se introduce mărimea

$$T_2 \sim (\delta\,\omega_0)^{-1}, \tag{281.IV}$$

ea poate caracteriza de asemenea intensitatea interacțiunii din cadrul sistemului de spini și poartă numele de *timp de relaxare spin-spin*. Ținînd cont de definiția lui $g(\nu)$, între T_2 și funcția de formă se poate scrie dependența

$$T_2 = \frac{1}{2}\,g(\nu)_{max}, \tag{282.IV}$$

unde $g(\nu)$ este dat în unități de timp.

Trebuie amintit că există o serie întreagă de alte cauze care produc o lărgire suplimentară a liniei de rezonanță, cum ar fi neomogenitatea cîmpului magnetic în tot sistemul spinilor, lărgirea datorită lui T_1 care limitează timpul de viață al nucleului în starea dată, interacțiunea electrică cvadripolară care apare la spini cu $I > 1/2$ și lărgimea naturală legată de radiația spontană.

4.2.2. Susceptibilitatea magnetică nucleară

Ca urmare a distribuirii neuniforme a spinilor pe nivelele energetice, în cîmp magnetic static acţionează un moment magnetic rezultant macroscopic pe unitatea de volum, care are direcţia cîmpului $\vec{H}_0$. Acesta condiţionează existenţa susceptibilităţii paramagnetice dependente de temperatură, analog cu susceptibilitatea paramagnetică legată de necompensarea spinilor electronici în molecule.

Se ştie că pentru un sistem de nuclee cu spin I, pe nivelul energetic determinat de m_I există N_m spini, conform relaţiei (249.IV).

Momentul magnetic total pe unitatea de volum (magnetizarea) pe baza distribuţiei Boltzmann este dat de expresia

$$M = N \frac{\sum_{m=-I}^{I} m_I \gamma \hbar \, e^{-\frac{E_m}{kT}}}{\sum_{-I}^{I} e^{-\frac{E_m}{kT}}} \qquad (283.IV)$$

sau

$$M = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I (I+1)}{3 k T} H_0, \qquad (284.IV)$$

de unde rezultă pentru susceptibilitatea magnetică statică a sistemului de spini nucleari independenţi

$$\chi_0 (T) = \frac{M}{H_0} = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I (I+1)}{3 k T}. \qquad (285.IV)$$

Pentru protoni în apă, χ_0 are valoarea $3 \cdot 10^{-20}$ la temperatura camerei, fapt care face ca aportul ei la susceptibilitatea totală magnetică să fie de obicei neglijabil pe lîngă aportul susceptibilităţii electronice, a cărei mărime este de ordinul 10^{-6}; totuşi, la temperaturi joase are un rol mai însemnat.

Cînd asupra sistemului de spini acţionează şi un cîmp oscilant, apare susceptibilitatea dinamică (80.IV).

Cu ajutorul acestor noţiuni se poate descrie energia absorbită de probă în unitatea de timp. Energia absorbită de unitatea de volum a probei în unitatea de timp se defineşte cu relaţia

$$\mathcal{E} = \nu \int_0^{1/\nu} H \frac{dM}{dt} dt. \qquad (286.IV)$$

Cîmpul magnetic oscilant se poate exprima sub formă complexă

$$H = 2H_1 \exp(i\,\omega\, t). \tag{287.IV}$$

Magnetizarea în acest caz va fi

$$M = Re\,\{\chi H\} \tag{288.IV}$$

sau

$$M = 2\,H_1\,[\chi' \cos\,\omega t + \chi'' \sin\,\omega t] \tag{289.IV}$$

şi deci rezultă pentru energia absorbită

$$\mathcal{E} = \frac{\omega}{2\pi}\int_0^{2\pi} 4\,H_1^2 \cos\,\omega t\,(-\chi' \sin\omega t + \chi'' \cos\omega t)\,\mathrm{d}(\omega t). \tag{290.IV}$$

Calculînd această expresie, se trage concluzia că la absorbţia de energie participă numai componenta χ'', deci

$$\mathcal{E} = 2\,\omega\,\chi''\,H_1^2. \tag{291.IV}$$

Componenta χ' a susceptibilităţii complexe este componenta dispersivă, ea necontribuind la absorbţia de energie, ci valoarea ei determină variaţia acordului conturului de radiofrecvenţă în care are loc fenomenul de rezonanţă. Prin compararea relaţiei (291.IV) cu (267.IV), se obţine pentru valoarea susceptibilităţii χ'' expresia

$$\chi'' = \frac{\pi}{2}\,\frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3kT}\,\nu_0\,g(\nu), \tag{292.IV}$$

care cu ajutorul relaţiei (285.IV) se mai scrie

$$\chi'' = \frac{\pi}{2}\,\chi_0(T)\,\nu_0\,g(\nu). \tag{293.IV}$$

În cazul cînd se ţine cont de factorul de saturare, relaţia (279.IV) se mai poate scrie, utilizînd expresia (285.IV), sub forma

$$\mathcal{E}(\nu) = 2\pi^2\chi_0(T)\,\frac{\nu_0^2\,H_1^2\,g(\nu)}{1+\frac{1}{2}\,\gamma^2 H_1^2\,T_1\,g(\nu)}. \tag{294.IV}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Distribuția spectrală a frecvențelor de rezonanță și ponderea diferitelor frecvențe, adică alura lui $g(\nu)$, în diferite cazuri practice poate fi clasificată în cîteva categorii de forme de linii, iar cele mai întîlnite sînt de tip lorentzian și gaussian.

Pentru o linie de forma lorentziană avem

$$g(\nu) = \frac{a}{1 + [(\nu - \nu_0)/b]^2}, \tag{295.IV}$$

unde a și b sînt constante. Din condiția de normare a lui $g(\nu)$ și din definiția lui T_2 se pot determina constantele și se găsește

$$g(\nu) = \frac{2\,T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2\,T_2^2}. \tag{296.IV}$$

Introducînd (296.IV) în expresia (294.IV), se obține

$$\mathcal{E}(\nu) = \chi_0\,\omega_0^2\,H_1^2\,\frac{T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2\,T_2^2 + \gamma^2\,H_1^2\,T_1\,T_2} \tag{297.IV}$$

și deci susceptibilitatea pentru o linie lorentziană este de forma

$$\chi'' = \frac{1}{2}\,\chi_0\,\omega_0\,\frac{T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2\,T_2^2 + \gamma^2\,H_1^2\,T_1\,T_2}. \tag{298.IV}$$

Dacă se ia în considerare forma gaussiană a liniei, avem

$$g(\nu) = a\,\exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{b^2}\right]. \tag{299.IV}$$

După determinarea constantelor a și b se obține

$$g(\nu) = 2\,T_2\,\exp\left[-4\,\pi\,T_2^2\,(\nu - \nu_0)^2\right] \tag{300.IV}$$

și în acest caz, pe baza relațiilor (279.IV) și (291.IV), pentru susceptibilitate rezultă analog

$$\chi'' = \frac{1}{2}\,\chi_0\,\omega_0\,\frac{T_2}{\exp\left[\dfrac{T_2^2\,(\omega - \omega_0)^2}{\pi}\right] + \gamma^2\,H_1^2\,T_1\,T_2}. \tag{301.IV}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se poate observa că pentru valori mici ale produsului $T_2^2(\omega - \omega_0)^2$ exponenţiala se poate dezvolta în serie şi se obţine aceeaşi expresie a susceptibilităţii ca pentru forma lorentziană.

Ţinînd cont de relaţiile de dispersie (81.IV), se poate estima partea reală a susceptibilităţii, de exemplu pentru o linie de absorbţie de formă lorentziană

$$\chi' = \frac{1}{2}\chi_0\,\omega_0 \frac{(\omega - \omega_0)\,T_2^2}{[1 + (\omega - \omega_0)^2\,T_2^2 + \gamma^2 H_1^2\,T_1\,T_2]\,(1 + \gamma^2 H_1^2\,T_1\,T_2)^{1/2}}. \tag{302.IV}$$

La acelaşi rezultat se poate ajunge rezolvînd ecuaţiile lui Bloch.

În relaţiile (298.IV), (301.IV) şi (302.IV), produsul $\gamma^2 H_1^2\,T_1\,T_2$ nu are dimensiuni şi implică gradul de saturaţie al sistemului de spini. Pentru $\gamma^2 H_1^2\,T_1\,T_2 \ll 1$, adică departe de saturaţie, expresiile χ' şi χ'' se simplifică. În acest caz, (302.IV) devine

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{2}\chi_0\,\omega_0\,T_2 \frac{(\omega_0 - \omega)\,T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2\,T_2^2}, \tag{303.IV}$$

iar (298.IV) la fel,

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2}\chi_0\,\omega_0\,T_2 \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2\,T_2^2}. \tag{304.IV}$$

Reprezentarea grafică a lui χ' şi χ'' în funcţie de $(\omega_0 - \omega)T_2$ este dată în figura 33.IV.

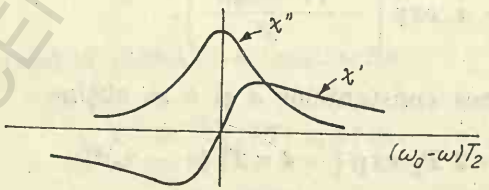


Fig. 33.IV

Pentru $\omega = \omega_0$, χ'' are valoarea maximă, iar χ' se anulează. Rezultă că variaţia lui χ'' are un caracter de rezonanţă şi reprezintă absorbţia, pe cînd curba lui χ' ilustrează dispersia şi de obicei însoţeşte absorbţia, determinînd o schimbare a frecvenţei de rezonanţă şi a fazei cîmpului de radiofrecvenţă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La saturație χ'' scade, ajungînd la valoarea

$$\chi'' = \frac{1}{2} \pi \chi_0 \omega_0 g(\nu). \tag{305.IV}$$

Saturația se obține cînd $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$ sau

$$(H_1)_{max} = \frac{1}{\gamma (T_1 T_2)^{1/2}}. \tag{306.IV}$$

Din relații similare se poate determina și numărul de spini nucleari care iau parte la fenomenele de relaxare magnetică. Pentru $I = 1/2$, din (297.IV) și (285.IV) se poate obține

$$N_0 \sim \mathcal{E} \frac{T_2}{H_{1\,max}^2 \omega_0^2}, \tag{307.IV}$$

unde $\mathcal{E}$ este energia absorbită de la cîmpul de radiofrecvență într-o perioadă. Aceste rezultate sînt valabile și în cazul rezonanței electronice de spin.

4.2.3. Studiul general al interacțiunilor și formei liniei RMN

4.2.3.1. *Hamiltonianul de interacțiune.* Problema esențială care se pune în studiul fenomenului de rezonanță nucleară este legătura dintre forma liniei și interacțiunile din substanță. Cazul de față se mărginește la interacțiunile magnetice. De asemenea se presupune că proba conține nuclee de un singur fel, cu aceeași valoare a momentului magnetic și nu conține impurități paramagnetice, iar cîmpul magnetic este constant și omogen [114].

Cîmpul creat de dipolii nucleari $\vec{\mu}_k$ înconjurători în locul nucleului j este

$$\vec{H}_{j\,loc} = -\sum_{k \neq j} \left[\frac{\vec{\mu}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3 (\vec{\mu}_k \vec{r}_{jk}) \vec{r}_{jk}}{r_{jk}^5} \right]. \tag{308.IV}$$

Înmulțind cu $-\vec{\mu}_j$ scalar, se obține energia de interacțiune pentru un nucleu, iar dacă se sumează pe toți dipolii k, j, pentru $k > j$, se obține pentru întreg sistemul de spini aflat în cîmp magnetic

$$W_m = -\vec{\mu} (\vec{H}_0 + \vec{H}')$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau explicit

$$W_m = -\sum_j (\vec{\mu}_j \vec{H}_0) + \sum_{k>j} \left[\frac{\vec{\mu}_j \vec{\mu}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_j \vec{r}_{jk})(\vec{\mu}_k \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right]. \quad (309.IV)$$

Pentru a obține hamiltonianul, trebuie înlocuit $\vec{\mu}_j$ cu $\gamma \hbar \vec{I}_j$, rezultînd

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2, \quad (310.IV)$$

unde

$$\mathcal{H}_1 = -\gamma \hbar H_0 \sum_j I_{zj} \quad (311.IV)$$

și

$$\mathcal{H}_2 = \sum_{k>j} [\gamma^2 \hbar^2 r_{jk}^{-3} \{(\vec{I}_j \vec{I}_k) - 3(\vec{I}_j \vec{e}_{jk})(\vec{I}_k \vec{e}_{jk})\}], \quad (312.IV)$$

în care s-a notat $\vec{e}_{jk} = \frac{\vec{r}_{jk}}{r_{jk}}$, $\vec{r}_{jk}$ fiind funcție de cosinușii directori $\vec{r}_{jk}(\alpha_{jk}, \beta_{jk}, \gamma_{jk})$. Suma se extinde asupra tuturor celor N particule din probă. Dacă se trece într-un sistem de coordonate care se rotește în jurul lui $\vec{H}_0$ cu frecvența circulară $\omega_0 = \gamma H_0$, folosind un sistem de coordonate sferice r_{jk}, Θ_{jk}, φ_{jk}, atunci vectorul unitar $\vec{e}_{jk}$ în sistemul de coordonate rotitor va avea componentele $\sin\Theta_{jk}\cos(\varphi_{jk} - \omega_0 t)$; $\sin\Theta_{jk}\sin(\varphi_{jk} - \omega_0 t)$; $\cos\Theta_{jk}$, iar produsele $(\vec{I}_j \vec{e}_{jk})$ și $(\vec{I}_j \vec{I}_k)$ vor fi de forma

$$\vec{I}_j \vec{e}_{jk} = \frac{1}{2} \{I_{+j} e^{-i\varphi_{jk}} e^{i\gamma H_0 t} + I_{-j} e^{i\varphi_{jk}} e^{-i\gamma H_0 t}\} \sin\Theta_{jk} + I_{zj} \cos\Theta_{jk},$$

$$\vec{I}_j \vec{I}_k = \frac{1}{2} \{I_{+j} I_{-k} + I_{-j} I_{+k}\} + I_{zj} I_{zk}, \quad (313.IV)$$

unde operatorii $\vec{I}$ satisfac relațiile de comutare obișnuite și de asemenea $I_+ = I_x + i I_y$; $I_- = I_x - i I_y$.

Prin înlocuirea relației (313.IV) în (312.IV), se obține pentru $\mathcal{H}_2$ o expresie de forma

$$\mathcal{H}_2 = \gamma^2 \hbar^2 \sum_{k>j} r_{jk}^{-3} [\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2 + \mathbf{A}_3 + \mathbf{A}_4 + \mathbf{A}_5 + \mathbf{A}_6], \quad (314.IV)$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde

$$A_1 = I_{zj}\, I_{zk}\,(1 - 3\cos^2\Theta_{jk}),$$

$$A_2 = -\frac{1}{4}[I_{+j}\, I_{-k} + I_{-j}\, I_{+k}]\,(1 - 2\cos^2\Theta_{jk}),$$

$$A_3 = -\frac{3}{2}[I_{+j}\, I_{zk} + I_{+k}\, I_{zj}]\, e^{-i\varphi_{jk}}\, e^{i\gamma H_0 t}\, \sin\Theta_{jk}\cos\Theta_{jk},$$

$$A_4 = -\frac{3}{2}[I_{-j} I_{zk} + I_{-k} I_{zj}]\, e^{i\varphi_{jk}} e^{-i\gamma H_0 t}\, \sin\Theta_{jk}\cos\Theta_{jk},$$

$$A_5 = -\frac{3}{4} I_{+j} I_{+k}\, e^{-2i\varphi_{jk}}\, e^{2i\gamma H_0 t}\, \sin^2\Theta_{jk},$$

$$A_6 = -\frac{3}{4} I_{-j} I_{-k}\, e^{2i\varphi_{jk}}\, e^{-2i\gamma H_0 t}\, \sin^2\Theta_{jk}. \qquad (315.IV)$$

Înlocuind această expresie în relația (255.IV), se pot face următoarele aprecieri. Se vede ușor că termenii A_1 și A_2 conduc la tranziții pentru care $\Delta(M_j + M_k) = \Delta M_{jk} = 0$ și analog termenii A_3 și A_4 pentru $\Delta M_{jk} = \pm 1$, iar A_5 și A_6 pentru $\Delta M_{jk} = \pm 2$. Rezultă că termenii A_1 și A_2 nu influențează asupra magnetizării rezultante a probei, ci condiționează doar schimbul de energie dintre diferiți spini la o energie constantă a sistemului în cîmpul H_0, deci A_1 și A_2 descriu interacțiunea spin-spin. Restul termenilor produc schimbarea numărului cuantic magnetic total, fapt posibil numai prin existența schimbului de energie cu rezervorul exterior, deci descriu interacțiunile spin-rețea.

Dacă nucleele din rețea sînt imobile, atunci numai părțile A_1 și A_2 duc la lărgirea liniei de rezonanță condiționată de perturbația **U**. Dacă se consideră mișcarea nucleelor în rețea, atunci termenii A_1 și A_2 nu mai dau aportul în lărgimea liniei, la aceasta contribuind în schimb termenii A_3, A_4, A_5, A_6. În acest caz, tranzițiile posibile sînt $\Delta M_{jk} = \pm 1, \pm 2$. Prin aceasta, energia sistemului de spini trece în energia de mișcare a atomilor sau a moleculelor, pe cînd energia totală a sistemului de spini și rețea rămîne neschimbată.

Astfel, termenul general de interacțiune $\mathcal{H}_2$ determină forma liniei de rezonanță, care poate fi descrisă cu ajutorul timpului de relaxare T_2. Deci în rețeaua imobilă lărgimea liniei este determinată în special de interacțiunea spin-spin, iar pe măsura creșterii mișcării, influența sa se micșorează, crescînd influența interacțiunii spin-rețea.

În cazul general deci $T_2 \leqslant T_1$.

4.2.3.2. *Forma liniei în rețeaua rigidă.* După cum s-a arătat mai sus, dacă nucleul este așezat într-o rețea rigidă, valorile $\vec{r}_{jk}$, $\vec{e}_{jk}$ etc. sînt constante. În acest caz, în termenul de interacțiune al hamiltonianului $\mathcal{H}_2$ se calculează numai A_1 și A_2. Într-un astfel de sistem, interacțiunea spin-rețea lipsește. De aceea, după un timp oarecare de la acțiunea cîmpului de radiofrecvență apare fenomenul de saturație și deci dispare rezonanța.

Dacă se presupune că mobilitatea rețelei este suficient de mică pentru neglijarea interacțiunii spin-rețea și destul de mare pentru evitarea saturației, pentru cîmpul de radiofrecvență H_1 de amplitudine mică, problema se reduce la determinarea spectrului valorilor proprii ale hamiltonianului $\mathcal{H}_2$ și probabilitățile corespunzătoare tranzițiilor pentru cazul mai multor particule, care în general este dificil. De aceea, pentru obținerea de informații pentru rețeaua rigidă, se apelează la calculul valorilor medii pentru $\langle \nu^2 \rangle$, $\langle \Delta\nu^2 \rangle$ etc. Compararea valorilor experimentale și teoretice ale momentelor $\langle \Delta\nu^2 \rangle$ moment secund și $\langle \Delta\nu^4 \rangle$ moment de ordinul patru dă informații asupra structurii cristalelor studiate. Pe de altă parte, pentru o formă propusă a liniei se poate calcula $\langle \Delta\nu^2 \rangle$ și $\langle \Delta\nu^4 \rangle$, respectiv $\langle \Delta\nu^2 \rangle^2 / \langle \Delta\nu^4 \rangle$, care este o indicație prețioasă asupra formei liniei.

Pentru calcularea momentelor de ordinul doi, pe lîngă interacțiunea Zeeman și cea dipolară, în hamiltonianul global (310.IV) se mai introduce termenul de schimb care ține cont de influența ionilor paramagnetici în rețea, obținîndu-se astfel

$$\mathcal{H} = H_0 \gamma \hbar \sum_j \mathbf{I}_{zj} + \sum_{k>j} \tilde{A}_{jk} (\vec{\mathbf{I}}_j \vec{\mathbf{I}}_k) +$$

$$+ \gamma^2 \hbar^2 \sum_{k>j} [r_{jk}^{-3} (\vec{\mathbf{I}}_j \vec{\mathbf{I}}_k) - 3 r_{jk}^{-5} (\vec{r}_{jk} \vec{\mathbf{I}}_j)(\vec{r}_{jk} \vec{\mathbf{I}}_k)], \qquad (316.IV)$$

unde $\tilde{A}_{jk}$ este un coeficient proporțional cu integrala de schimb.

Termenul de interacțiune dipolară $\mathcal{H}_2$ (312.IV) se transcrie introducînd vectorii unitari în direcția nucleelor $j \to k$, cu cosinușii directori α_{jk}, β_{jk}, γ_{jk}

$$\mathcal{H}_2 = \gamma^2 \hbar^2 \sum_{k>j} r_{jk}^{-3} \Big[\vec{\mathbf{I}}_j \vec{\mathbf{I}}_k - 3 \Big\{ \frac{1}{2} \alpha_{jk} (\mathbf{I}_{+j} + \mathbf{I}_{-j}) -$$

$$- \frac{1}{2} \mathrm{i} \beta_{jk} (\mathbf{I}_{+j} - \mathbf{I}_{-j}) + \gamma_{jk} \mathbf{I}_{zj} \Big\} \Big\{ \frac{1}{2} \alpha_{jk} (\mathbf{I}_{+k} + \mathbf{I}_{-k}) -$$

$$- \frac{1}{2} \mathrm{i} \beta_{jk} (\mathbf{I}_{+k} - \mathbf{I}_{-k}) + \gamma_{jk} \mathbf{I}_{zk} \Big] \Big\}, \qquad (317.IV)$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ

care se mai poate scrie, prin efectuarea produsului expresiilor din paranteze

$$\mathcal{H}_2 = \sum_{k>j} \gamma^2 \hbar^2 r_{jk}^{-3} \left\{ (\vec{\mathbf{I}}_j \vec{\mathbf{I}}_k) - 3\gamma_{jk}^2 \mathbf{I}_{zj} \mathbf{I}_{zk} - \frac{3}{4}(\alpha_{jk}^2 + \beta_{jk}^2)(\mathbf{I}_{+j}\mathbf{I}_{-k} + \mathbf{I}_{-j}\mathbf{I}_{+k}) \right\} +$$

$$+ \left[\sum_{k>j} \gamma^2 \hbar^2 r_{jk}^{-3} \left\{ -\frac{3}{4}(\alpha_{jk}^2 - \beta_{jk}^2)(\mathbf{I}_{+j}\mathbf{I}_{+k} + \mathbf{I}_{-j}\mathbf{I}_{-k}) + \right.\right.$$

$$+ \frac{3}{2} \mathrm{i}\, \alpha_{jk} \beta_{jk} (\mathbf{I}_{+j}\mathbf{I}_{+k} - \mathbf{I}_{-j}\mathbf{I}_{-k}) - \frac{3}{2}\gamma_{jk}(\alpha_{jk} - \mathrm{i}\beta_{jk})(\mathbf{I}_{+j}\mathbf{I}_{zk} + \mathbf{I}_{+k}\mathbf{I}_{zj}) -$$

$$\left.\left. - \frac{3}{2}\gamma_{jk}(\alpha_{jk} + \mathrm{i}\beta_{jk})(\mathbf{I}_{-j}\mathbf{I}_{zk} + \mathbf{I}_{-k}\mathbf{I}_{zj}) \right\} \right]. \qquad (318.IV)$$

Notînd termenul din paranteze drepte din (318.IV) cu $\mathcal{H}_2'$, hamiltonianul (316.IV) se va scrie sub forma

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}' + \mathcal{H}_2'. \qquad (319.IV)$$

Se poate verifica uşor că termenul $\mathcal{H}'$ comută cu $\mathbf{I}_z$ ($\mathbf{I}_z = \sum_j \mathbf{I}_{zj}$):

$$[\mathbf{I}_z, \mathcal{H}'] = 0, \qquad (320.IV)$$

ceea ce înseamnă că cei doi operatori au funcţii proprii comune. Ţinînd cont de probabilitatea de tranziţie sub acţiunea cîmpului de radiofrecvenţă (263.IV), se ajunge la concluzia că şi în sistemul descris de $\mathcal{H}'$ sînt

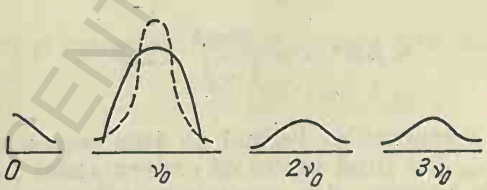


Fig. 34.IV

posibile tranziţii dominate de regula de selecţie $\Delta m_I = \pm 1$, iar absorbţia va avea loc în jurul frecvenţei $\nu_0 = (\gamma/2\pi)H_0$.

Dacă însă se consideră întregul hamiltonian (319.IV), acesta nu mai comută cu $\mathbf{I}_z$ şi deci matricea corespunzătoare lui $\mathcal{H}$, formată cu funcţiile proprii ale lui $\mathbf{I}_z$, nu mai este diagonală.

Dacă se foloseşte operatorul de perturbare U din (253.IV), care se mai poate scrie şi sub forma $\mathbf{U} = -\gamma\hbar \mathbf{H}_x \mathbf{I}_x$, atunci prin considerarea

efectelor de ordin superior rezultă probabilităţile de tranziţie finite şi pentru $\Delta m_I = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$, fapt care duce la existenţa unor tranziţii în jurul frecvenţelor $\nu = 0$, ν_0, $2\nu_0$ etc., intensitatea lor fiind mult mai slabă faţă de ν_0, aşa cum rezultă din figura 34.IV, în care linia punctată prezintă îngustarea cauzată de interacţiunea de schimb.

Ca urmare a interacţiunii dipol-dipol, fiecare dintre aceste linii constă dintr-un număr foarte mare de componente de „structură fină" $\nu_{nn'}$, care nu se pot nici calcula şi nici observa separat. De aceea are sens să se determine frecvenţa medie. Ţinînd cont că intensitatea diferitelor linii este proporţională cu probabilitatea de tranziţie, iar ultima, la rîndul său, este proporţională cu pătratul elementului de matrice $(I_x)_{nn'} = \langle n|I_x||n'\rangle$, unde cîmpul de radiofrecvenţă s-a luat de-a lungul lui x, se va lua în acest caz în calcul $|(I_x)_{nn'}|^2$ ca factor de pondere. Pentru frecvenţa medie se va obţine

$$\langle \nu^2 \rangle = \frac{\sum_{nn'} \nu_{nn'}^2 |(I_x)_{nn'}|^2}{\sum_{nn'} |(I_x)_{nn'}|^2}. \qquad (321.IV)$$

În acelaşi mod se calculează abaterea pătratică medie a frecvenţei faţă de centrul liniei $\langle \Delta\nu^2 \rangle$:

$$\langle \Delta\nu^2 \rangle = \frac{\sum_{nn'} (\nu_{nn'} - \nu_0)^2 |(I_x)_{nn'}|^2}{\sum_{nn'} |(I_x)_{nn'}|^2}, \qquad (322.IV)$$

această mărime numindu-se moment secund, conform terminologiei date de Van Vleck. Analog se poate calcula momentul secund în unităţi de cîmp, legătura între ele fiind

$$\langle \Delta H^2 \rangle = \left(\frac{2\pi}{\gamma}\right)^2 \langle \Delta\nu^2 \rangle. \qquad (323.IV)$$

În calculul momentului secund se ţine seama numai de aportul liniei principale ν_0, dat fiind faptul că experimental nu se observă decît această linie. Prin urmare, din expresia hamiltonianului (319.IV) se ia în considerare numai termenul $\mathcal{H}'$, şi în acest caz frecvenţa este

$$\nu_{nn'} = \frac{\mathcal{H}'_n - \mathcal{H}'_{n'}}{h}. \qquad (324.IV)$$

Cum operatorii $\mathcal{H}'$ şi I_x sînt hermitici, atunci

$$\mathrm{Sp}\,[\mathcal{H}', I_x]^2 = -\sum_{nn'} (\mathcal{H}'_n - \mathcal{H}'_{n'})^2 |(I_x)_{nn'}|^2 \qquad (325.IV)$$

sau, folosind (324.IV), avem

$$\mathrm{Sp}\,[\mathcal{H}', \mathbf{I}_x]^2 = -\hbar^2 \sum_{nn'} \nu_{nn'}^2 \,|(\mathbf{I}_x)_{nn'}|^2. \tag{326.IV}$$

De asemenea se poate vedea uşor că

$$\mathrm{Sp}\,|(\mathbf{I}_x)_{nn'}|^2 = \sum_{nn'} |(\mathbf{I}_x)_{nn'}|^2 \tag{327.IV}$$

şi, prin urmare, ţinînd cont de relaţia (321.IV), rezultă

$$<\nu^2> = -\frac{\mathrm{Sp}\,[\mathcal{H}', \mathbf{I}_x]^2}{\hbar^2\,\mathrm{Sp}\,|\mathbf{I}_x|^2}. \tag{328.IV}$$

Cunoscînd $<\nu^2>$, se poate calcula $<\Delta\nu^2>$, legată de prima prin relaţia

$$<\Delta\nu^2> = <\nu^2> + \nu_0^2 - 2<\nu>\nu_0. \tag{329.IV}$$

Datorită simetriei $<\nu> = \nu_0$ şi deci

$$<\Delta\nu^2> = <\nu^2> - \nu_0^2. \tag{330.IV}$$

În mod analog se poate demonstra că momentul de ordinul patru este de forma

$$<\Delta\nu^4> = \frac{\sum_{nn'} (\nu_{nn'} - \nu_0)^4 \,|(\mathbf{I}_x)_{nn'}|^2}{\sum_{nn'} |(\mathbf{I}_x)_{nn'}|^2} \tag{331.IV}$$

şi se calculează ca şi momentul secund dacă se ţine seama că

$$<\nu^4> = \frac{\mathrm{Sp}\,[\mathcal{H}', [\mathcal{H}', \mathbf{I}_x]]^2}{\hbar^4\,\mathrm{Sp}\,|\mathbf{I}_x|^2}, \tag{332.IV}$$

iar

$$<\Delta\nu^4> = <\nu^4> - \nu_0^4 - 6\nu_0^2 <\Delta\nu^2>. \tag{333.IV}$$

Notînd cosinuşii directori ai direcţiilor care unesc nucleele cu α_{jk}, β_{jk}, γ_{jk} şi ţinînd cont de direcţiile luate pentru cîmpul constant şi cel de radiofrecvenţă, se obţine pentru monocristale valoarea momentului secund

$$<\Delta\nu^2> = \frac{3}{4}\frac{g_I^4 \mu_n^4}{\hbar^2} I\,(I+1) \sum_k r_{jk}^{-6} (9\gamma_{jk}^4 - 6\gamma_{jk}^2 + 1) \tag{334.IV}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau

$$<\Delta\nu^2> = \frac{3}{4}\frac{\mu_I^2 g_I^2 \mu_n^2}{h^2}\sum_k r_{jk}^{-6}(9\gamma_{jk}^4 - 6\gamma_{jk}^2 + 1). \qquad (335.IV)$$

Aceste formule ar permite calculul momentului secund într-o reţea dată pentru diferite orientări ale cristalului în cîmpul H_0. Ar trebui în acest caz să se cunoască r_{jk} şi γ_{jk}. Totuşi, în cazul general, acest lucru nu este posibil, mai întîi fiindcă studiul rezonanţei nucleare permite să se determine numai două mărimi ($<\Delta\nu^2>$ şi $<\Delta\nu^4>$), pe cînd cristalul în dependenţă de clasa de simetrie are un număr mai mare de parametri structurali.

În acest fel, nu se pot neglija şi alte metode fizice (difracţie de raze X), dar determinarea momentului secund se foloseşte numai ca ajutător, de exemplu calculîndu-l pentru diferite structuri cristaline presupuse şi comparîndu-l cu valorile experimentale măsurate.

Folosirea practică a expresiei pentru $<\Delta\nu^2>$ este posibilă datorită faptului că influenţa nucleelor vecine se micşorează ca r_{jk}^{-6}, prin urmare sumarea se poate face numai pe un număr finit de vecini şi să se obţină în acest fel expresia lui $<\Delta\nu^2>$. Datorită micşorării rapide a influenţei nucleelor mai depărtate, în aproximaţia dată trebuie ca $<\Delta\nu^2>$ să fie privită ca o proprietate „de grup" şi să fie calculat pentru nucleele din grupele moleculare adecvate (de exemplu, pentru protoni, în grupurile CH_3, CH_2,...). Pentru moleculele complexe, momentul secund se construieşte în primă aproximaţie din momentele secunde ale diferitelor componente. În acest mod se poate determina dacă în proba studiată grupele (sau atomii din grupe) sînt fixe sau, de la caz la caz, să se determine numărul gradelor de libertate a acestora [115], [116].

Pentru pulberi cristaline, orientarea haotică a diferitelor cristalite duce la medierea lui γ_{jk}^2 şi γ_{jk}^4.

Punînd $\gamma_{jk} = \cos\theta$, expresia lui $\langle\Delta\nu^2\rangle$ devine

$$\langle\Delta\nu^2\rangle = \frac{3}{4}\frac{g_I^4\mu_n^4}{h^2}I(I+1)\sum_k r_{jk}^{-6}\frac{1}{4\pi}\iint_1[9\cos^4\theta - 6\cos^2\theta + 1]\,d\Omega, \qquad (336.IV)$$

integrarea efectuîndu-se pe o sferă unitară, $d\Omega$ fiind elementul de unghi solid. Ţinînd cont că

$$\langle\gamma_{jk}^2\rangle = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\cos^2\theta\sin\theta\,d\theta\,d\varphi = \frac{1}{3} \qquad (337.IV)$$

şi

$$\langle\gamma_{jk}^4\rangle = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\cos^4\theta\sin\theta\,d\theta\,d\varphi = \frac{1}{5}, \qquad (338.IV)$$

se obține pentru momentul secund

$$\langle \Delta\nu^2 \rangle = \frac{3}{5} \frac{g_I^4 \mu_n^4}{h^2} I(I+1) \sum_k r_{jk}^{-6}, \tag{339.IV}$$

calculul sumei $\sum_k r_{jk}^{-6}$ făcîndu-se în funcție de structura rețelei cristaline studiate.

Pentru momentul de ordinul patru se obține o relație asemănătoare. Dacă $\vec{H}_0$ este paralel cu axa x într-o rețea simplă cubică, se obține relația

$$\langle \Delta\nu^4 \rangle = 3\langle \Delta\nu^2 \rangle^2 \left[0{,}840 - \frac{0{,}021}{I^2 + I} \right]. \tag{340.IV}$$

După cum s-a specificat mai sus, raportul $\langle \Delta\nu^4 \rangle / \langle \Delta\nu^2 \rangle^2$ poate constitui un criteriu al formei liniei.

Din punct de vedere cuantic se poate considera linia ca fiind simetrică în raport cu $\nu = \nu_0$. Atunci momentul de ordinul n se calculează cu formula

$$\langle \Delta\nu^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (\nu - \nu_0)^n \, g(\nu) \, d\nu, \tag{341.IV}$$

unde funcția $g(\nu)$ îndeplinește condiția de normare cunoscută, și în această formulă s-a ținut seama numai de linia principală (în jurul valorii $\nu = \nu_0$). Se presupune de asemenea lipsa saturației și existența exclusiv a interacțiunilor spin-spin.

Pentru o linie de formă gaussiană avem

$$g(\nu) = \frac{1}{b\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{b^2} \right], \tag{342.IV}$$

de unde rezultă relația

$$\langle \Delta\nu^4 \rangle = 3\langle \Delta\nu^2 \rangle^2. \tag{343.IV}$$

Analog, pentru o curbă de forma lorentziană avem

$$g(\nu) = \frac{a}{1 + [(\nu - \nu_0)/b]^2}, \tag{344.IV}$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

obţinîndu-se

$$\langle \Delta\nu^4 \rangle = 2{,}18 \cdot 3 \langle \Delta\nu^2 \rangle^2. \tag{345.IV}$$

Măsurarea experimentală a momentelor se face relativ simplu prin utilizarea formulei (341.IV).

Lărgimea liniei în cristale este de obicei mare (1 — 15 Gs), iar amplitudinea mică, de aceea rezonanţa se observă prin înregistrarea derivatei curbei de absorbţie. În acest fel

$$\frac{dg^*(\nu)}{d\nu} = C \frac{dg(\nu)}{d\nu}, \tag{346.IV}$$

unde C este un coeficient care se determină din condiţia de normare

$$C = \int_{-\infty}^{\infty} g^*(\nu)\, d\nu. \tag{347.IV}$$

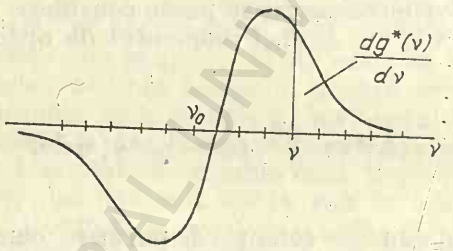


Fig. 35.IV

Momentul secund sau cel de ordinul patru se determină cel mai simplu găsind $g^*(\nu)$ pe calea integrării grafice $dg^*(\nu)/d\nu$ şi formînd $g^*(\nu)(\nu - \nu_0)^2$ sau $g^*(\nu)(\nu - \nu_0)^4$. Acest calcul pe cale grafică duce la

$$\langle \Delta\nu^{2n} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} g^*(\nu)(\nu - \nu_0)^{2n} d\nu}{\int_{-\infty}^{\infty} g^*(\nu)\, d\nu}. \tag{348.IV}$$

Totuşi, integrarea curbei $dg^*(\nu)/d\nu$ se poate evita dacă se calculează integralele de tipul

$$I_{2n+1} = -\frac{1}{2n+1} \int_{-\infty}^{\infty} (\nu - \nu_0)^{2n+1} \frac{dg^*(\nu)}{d\nu} d\nu. \tag{349.IV}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru aceasta trebuie să se construiască prin puncte expresia de integrat $(\nu - \nu_0)^{2n+1}[dg^*(\nu)/d\nu]$ şi deci grafic să se găsească mărimea integralei căutate (fig. 35. IV). Deoarece

$$(\nu - \nu_0)^{2n+1}\, g^*(\nu)\Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0,$$

atunci, integrînd prin părţi, se poate arăta simplu că

$$\langle \Delta\nu^{2n} \rangle = \frac{I_{2n+1}}{I_1}. \qquad (350.IV)$$

4.2.3.3. *Rezonanţa magnetică nucleară în metale.* Rezonanţa magnetică în metale constituie un domeniu foarte important şi totodată specific al acestei metode de studiu al corpului solid [117]. În cele ce urmează se vor urmări doar cîteva particularităţi ale fenomenului în metale.

Dacă asupra unui metal este aplicat un cîmp magnetic exterior H_0, în metal are loc o intensificare a acestui cîmp, fapt care duce implicit la o schimbare a condiţiei clasice de rezonanţă $\nu_0 = \gamma H_0$. În acest caz, dacă un element este studiat în stare metalică şi într-o combinaţie diamagnetică şi în ambele cazuri frecvenţa de rezonanţă este aceeaşi, atunci rezonanţa în metal se obţine la cîmpuri exterioare mai joase. Dacă în ambele cazuri cîmpul de rezonanţă este acelaşi, atunci rezonanţa în metal se obţine la frecvenţe mai mari.

Se defineşte *deplasarea Knight* ca deplasarea rezonanţei în metal faţă de frecvenţa ν_r a aceluiaşi izotop într-o probă-etalon neconductoare în aceleaşi condiţii, adică

$$K' = \nu_0 - \nu_r. \qquad (351.IV)$$

Deplasările chimice proprii delimitează precizia determinării deplasării Knight. Se defineşte deplasarea Knight relativă ca

$$K = \frac{\Delta H}{H} = \frac{H_r - H_{metal}}{H_r}, \qquad (352.IV)$$

unde H_r este cîmpul în substanţa de referinţă.

Deoarece cîmpul magnetic în locul aşezării nucleului diferă de cîmpul exterior aplicat (datorită ecranării diamagnetice şi paramagnetice), va apărea şi în cazul metalelor o deplasare chimică de care trebuie să se ţină cont în calculul deplasării Knight.

Ca rezultat al intercaţiunii nucleelor vecine cu electronii înconjurători în cîmp magnetic exterior, cîmpul în apropierea nucleului se schimbă

într-o anumită măsură. Electronii din păturile interioare care înconjură nucleul produc micşorarea cîmpului sau, cum se mai spune, o ecranare diamagnetică a nucleului.

Electronii de legătură care se mişcă pe orbite mai delocalizate pot da un cîmp magnetic care se adaugă la cîmpul exterior, determinînd o ecranare paramagnetică; la fel şi abaterea de la simetria sferică a norului electronic în cîmp cristalin (paramagnetismul Van Vleck) creează o ecranare paramagnetică. Diferenţa din mediul chimic, pe de altă parte, poate duce la schimbarea mărimii atît a ecranării diamagnetice, cît şi a celei paramagnetice, fapt care face ca frecvenţa de rezonanţă să depindă de mediul chimic.

În felul acesta, cîmpul magnetic local în cazul ecranării nucleelor este dat de

$$H_{loc} = H_0 (1 - \sigma), \qquad (353.IV)$$

unde σ este constanta de ecranare, care este o caracteristică a mediului chimic. Valoarea constantei de ecranare σ variază între 10^{-5} pentru protoni şi 10^{-2} pentru atomii grei. Deplasarea chimică la elementele uşoare constituie cîteva procente din deplasarea Knight. Pentru cîteva elemente se poate da mărimea acestei deplasări (K) faţă de etaloane diamagnetice (tabela 2.IV).

Tabela 2.IV

Izotop	ν_r (MHz) = = 10 k Gs	$\Delta H/H$ %	Compus etalon	Lărgimea $\delta\nu$ (kHz)	Spin	Conţinut de izotop în amestec natural
Li^7	16,547	0,0261	LiCl	10,3 (77°K)	3/2	92,6
Be^9	5,983	0,000	$BeCl_2$	3,5	3/2	100,0
Na^{23}	11,262	0,112	NaOH	2,7 (77°K)	3/2	100,0
Al^{27}	11,094	0,161	$AlCl_3$	9,4	5/2	100,0
Si^{29}	8,460	0,018	SiO_2	—	1/2	4,7
K^{39}	1,987	0,265	$KCHO_2$	$\lesssim 0,7$	3/2	93,08
K^{41}	1,092	0,265(?)	—	—	3/2	6,9
V^{51}	11,193	0,56	$VOCl_3$	12,7	7/2	99,75
Cu^{63}	11,285	0,232	CuCl	7,2	3/2	69,09
Cu^{65}	12,090	0,235	CuBr	6,5	3/2	30,91

În cadrul metalelor se pot remarca mai multe categorii de interacţiuni, şi anume:

— interacţiunea de contact dintre dipolii nucleari şi electronici sau interacţiunea hiperfină de tip s, care duce la o deplasare Knight izotropă şi spre o interacţiune de schimb indirectă între spinii nucleari (sau interacţiune de pseudoschimb);

— interacţiunea dintre dipolii nucleari şi electronici la distanţă, care poate fi privită ca o interacţiune obişnuită între magneţii puncti-

formi şi care poate da o deplasare Knight anizotropă dacă răspîndirea sarcinilor electronice are o simetrie mai joasă decît cea cubică;

— interacţiunea directă dintre dipolii nucleari (interacţiunea dipolară), care descrie influenţa cîmpului magnetic al unui nucleu asupra altuia. Această interacţiune este cauza principală a lărgimii liniei;

— interacţiunea de schimb, care poate avea loc şi între ionii paramagnetici şi nucleele înconjurătoare.

O dată cu interacţiunile magnetice apar şi interacţiuni ale momentelor electrice cvadripolare cu gradientul cîmpului electric în corpul solid, care acţionează atunci cînd răspîndirea sarcinii electrice are o simetrie mai joasă decît cubică.

Problema principală în studiul rezonanţei magnetice nucleare este calculul deplasării Knight a metalelor sau a combinaţiilor intermetalice pe baza ipotezei interacţiunilor care există în substanţe.

S-a observat că deplasările pentru diferiţi izotopi ai aceluiaşi element sînt aceleaşi în primă aproximaţie. Acest lucru arată că deplasarea măsurată nu se datoreşte proprietăţilor nucleului ci exclusiv proprietăţilor metalului de care aparţin aceste nuclee.

Se arată că între momentul dipolar electronic şi cel nuclear există o interacţiune care duce, de exemplu, la structura hiperfină a spectrelor optice. De aici rezultă că, dacă se ia în considerare densitatea de electroni neperechi în metal în punctul unde se găseşte nucleul şi se înmulţeşte expresia obişnuită pentru interacţiunea hiperfină cu această densitate, se obţine o expresie aproximativă pentru energia suplimentară a fiecărui nucleu în cîmp magnetic. Aceasta duce la următoarea expresie pentru deplasarea Knight:

$$\frac{\nu_0 - \nu_r}{\nu_r} = \frac{\Delta\nu}{\nu_r} = \frac{8\pi}{3}\chi_p V_0 \langle |\psi(0)|^2 \rangle_F, \qquad (354.IV)$$

unde χ_p este susceptibilitatea electronică paramagnetică, V_0 volumul atomic, ψ_0 funcţia de undă normată pe volumul V_0 al electronilor cu energia Fermi E_F, luată în punctul unde se găseşte nucleul. Media pătratului funcţiei se ia pentru toate stările electronice pe suprafaţa Fermi, deci mărimea $\langle |\psi(0)|^2 \rangle_F = P_F$ este densitatea medie a probabilităţii în punctul unde se găseşte nucleul pentru toate stările electronice pe suprafaţa Fermi.

Din această expresie rezultă că în metale rezonanţa are loc întotdeauna la frecvenţe mai mari decît la compuşii nemetalici, iar deplasarea este proporţională cu ν_r (sau cu H_r). Deoarece factorii care se găsesc în formulă nu depind de temperatură, nici deplasarea nu va depinde de temperatură; apar însă cazuri cînd depinde şi de temperatură. P_F şi, prin urmare $\Delta\nu/\nu_r$ cresc pentru elemente grele. Pentru metale cu concentraţie mică de electroni s, deplasarea trebuie să fie mică.

Creşterea lui P_F prin creşterea numărului atomic se demonstrează din datele despre constantele de structură hiperfină ale elementelor. La metalele monovalente, de exemplu, densitatea electronilor la nucleu P_F

depăşeşte mărimea corespunzătoare distribuţiei uniforme a densităţii: pentru litiu de 35 ori şi pentru cesiu de 3 200 ori. Aceste mărimi arată de cîte ori magnetizarea în punctul unde se găseşte nucleul depăşeşte magnetizarea obişnuită a spinilor electronici, care se determină cu $\chi_P H_0$.

În literatură se întîlnesc şi alte forme ale ecuaţiei pentru deplasarea Knight. Una dintre cele mai cunoscute se obţine înlocuind mărimea $\langle |\psi(0)|^2\rangle_F$, care se calculează greu teoretic. Acest calcul se poate împărţi în două etape. În primul rînd se arată că pentru electronii s constanta de structură hiperfină este

$$A = \left(\frac{16\pi}{3}\right)\mu_B \gamma\hbar\, |\psi_a(0)|^2, \tag{355.IV}$$

unde μ_B este magnetonul Bohr, $|\psi_a(0)|^2$ densitatea de probabilitate în locul aşezării nucleului a electronilor de valenţă a atomului liber, iar celelalte simboluri sînt cele definite anterior. Se vede că, dacă există valoarea măsurabilă A şi se poate determina factorul de renormare

$$\xi = \frac{P_F}{P_A} = \langle |\psi(0)|^2\rangle_F / |\psi_a(0)|^2, \tag{356.IV}$$

care exprimă schimbarea densităţii electronice la nucleu prin trecerea de la atomul liber spre marginea zonei de conductiblitate în metal, se desprinde necesitatea calculului lui $|\psi_a(0)|^2$.

Mărimea ξ este de obicei apropiată de unitate. Deoarece este destul de greu să se calculeze $|\psi_a(0)|^2$ (în special pentru atomi liberi şi fiindcă această mărime nu este esenţială pentru teoria metalelor), este de dorit eliminarea ei. Ecuaţia (354. IV) se poate scrie în acest caz sub forma

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_r} = \frac{A}{2\mu_B\gamma\hbar}\chi_P V_0 \frac{\langle |\psi(0)|^2\rangle_F}{|\psi_a(0)|^2}. \tag{357.IV}$$

Funcţiile de undă exprimă schimbarea corespunzătoare trecerii de la atomul liber la metal.

O altă prezentare a ecuaţiei deplasării Knight se poate realiza prin înlocuirea corespunzătoare a lui χ_P:

$$\chi_P = \mu_B^2 N(E_F), \tag{358.IV}$$

unde $N(E_F)$ este densitatea de stări electronice la suprafaţa Fermi raportată la unitatea de volum, iar χ_P este susceptibilitatea pe unitate de volum. Rezultă deci

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_r} = \frac{8\pi}{3}\mu_B^2 V_0 N(E_F)\langle |\psi(0)|^2\rangle_F \tag{359.IV}$$

şi

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_r} = AV_0N(E_F)\frac{\mu_B\langle|\psi(0)|^2\rangle_F}{2\gamma\hbar|\psi_a(0)|^2}. \qquad (360.IV)$$

Folosirea diferitelor expresii pentru deplasarea Knight prezintă interes pentru posibilitatea verificării valorilor teoretice pentru χ_P şi $\langle|\psi(0)|^2\rangle_F$.

Dacă trebuie să se determine valoarea experimentală P_F pentru metale la care nu se poate măsura direct χ_P, trebuie să se folosească relaţia (358.IV), în care $N(E_F)$ se poate determina prin măsurarea capacităţii termice electronice C_e. Relaţia dintre C_e şi $N(E_F)$ este, conform teoriei lui Sommerfeld,

$$\frac{C_e}{T} = \frac{\pi^2k^2N(E_F)}{3}, \qquad (361.IV)$$

C_e şi $N(E_F)$ referindu-se la unitatea de volum a metalului. În general, fenomenul de rezonanţă nucleară în metale este mult mai complex şi în special pentru metalele de tranziţie care prezintă fero-, feri- şi antiferomagnetism [118].

4.2.4. Procese tranzitorii şi ecoul de spin

După cum s-a mai arătat, aplicînd asupra sistemului de spini un cîmp de radiofrecvenţă $\vec{H}_1$ au loc procese staţionare dominate, pe de o parte de schimbarea populaţiei pe nivelele nucleare, iar pe de altă parte de tendinţele de stabilire a repartiţiei boltzmanniene, datorită agitaţiei termice. În cazul cînd cîmpul de radiofrecvenţă $\vec{H}_1$ este aplicat pentru un timp foarte scurt sistemului de spini, au loc procese nestaţionare. Torrey şi Hahn au elaborat o metodă de observare a rezonanţei nucleare în impulsuri, semnalele observîndu-se după înlăturarea cîmpului $\vec{H}_1$.

S-a arătat că vectorul magnetizare $\vec{M}$ în prezenţa cîmpului $\vec{H}_1$ se depărtează de poziţia iniţială de echilibru (paralelă cu cîmpul $\vec{H}_0$). Dacă $\vec{H}_1$ acţionează numai un timp limitat, atunci această deviaţie va depinde de durata acţiunii lui. Semnalul de inducţie, care se observă după întreruperea cîmpului de radiofrecvenţă, reprezintă „amortizarea precesiei libere", demonstrată de Bloch.

Acţiunea cîmpului $\vec{H}_1$ asupra vectorului $\vec{M}$ se rezumă la a-l depărta de axa z cu viteza unghiulară $\gamma\vec{H}_1$. Dacă intensitatea lui $\vec{H}_1$ este suficient de mare şi intervalul t_i de acţiune a impulsului suficient de mic pentru a se putea neglija procesele de relaxare, atunci $\vec{H}_1$ va roti $\vec{M}$ cu unghiul $\gamma H_1 t_i$. Dacă se îndeplineşte condiţia

$$\gamma H_1 t_i = \frac{1}{2}\pi, \qquad (362.IV)$$

atunci $\vec{M}$ după rotire ajunge în planul xy. Aceste impulsuri se numesc impulsuri de 90°, respectiv pentru cazul $\gamma H_1 t_i = \pi$ impulsurile sînt de 180°, impulsurile schimbînd direcţia lui $\vec{M}$ iniţială în direcţia contrară.

Dacă cîmpul $\vec{H}_0$ este suficient de omogen atunci comportarea vectorului magnetizare $\vec{M}$ după terminarea impulsului se determină numai din procesele de relaxare tratate mai sus. De aceea componenta vectorului magnetizare $\vec{M}$, aşezată în suprafaţa perpendiculară pe direcţia lui $\vec{H}_0$, se va roti în jurul acestei direcţii cu frecvenţa Larmoor, amplitudinea ei va tinde către zero după legea $\exp(-t/T_2)$, iar componenta $\vec{M}$ va varia, tinzînd către valoarea sa de echilibru în funcţie de valoarea lui T_1.

Hahn a arătat că acţiunea asupra sistemului de spini a unui impuls secund după timpul τ de la primul, duce la apariţia „ecoului de spin" după timpul 2τ. Semnalul-ecou se observă în acel caz cînd în timpul 2τ are loc amortizarea totală a precesiei libere. El a dezvoltat o teorie care permite explicarea reacţiei sistemului de nuclee la două sau la trei impulsuri ale cîmpului de radiofrecvenţă de aceeaşi durată. Ulterior, Carr şi Purcell au elaborat metodica de combinare a impulsurilor de 90 şi 180°.

Pentru înţelegerea felului cum reacţionează sistemul de spini la impulsurile succesive de 90 şi 180°, se foloseşte diagrama din figura 36.IV.

Trebuie specificat mai întîi că, în cazul cînd cîmpul magnetic $\vec{H}_0$ nu este omogen, în loc de vectorul rezultant $\vec{M}$ se vor lua în considerare vectorii $\vec{M}_i$, numiţi *izocromatici* de spin, care sînt magnetizările rezultante pe porţiuni din cîmp în care $\vec{H}_0$ e aproximat ca omogen. Aceşti vectori, datorită vitezelor de precesie diferite, se vor împrăştia pe un anumit unghi în jurul poziţiei pe care ar avea-o $\vec{M}$ total, numită împrăştiere în evantai. În consideraţiile referitoare la figura 36.IV se iau de asemenea vectorii de magnetizare în diferite porţiuni din corp într-un sistem de coordo-

nate care se rotește cu o frecvență Larmoor corespunzătoare valorii medii a cîmpului $\vec{H}_0$. Etapele succesive au loc în felul următor :

— sistemul se găsește în echilibru, termic iar $\vec{M}_i \,||\, \vec{H}_0$ (fig. 36.IV.*a*) ;

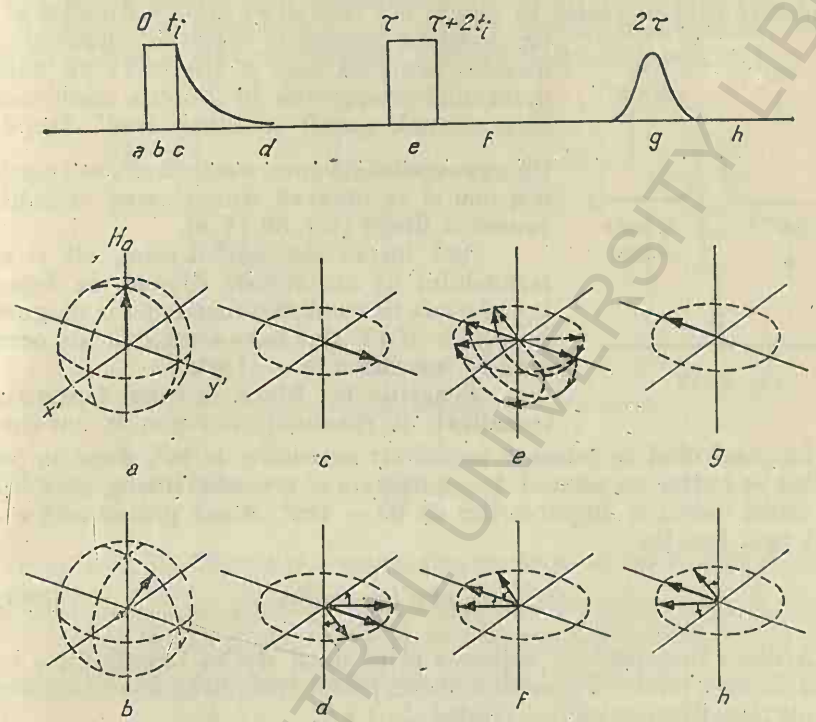


Fig. 36.IV

— sub acțiunea lui $\vec{H}_1 || x'$ din sistemul rotitor, vectorii magnetizare $\vec{M}_i$ se depărtează de direcția z pe direcția axei y' în timpul primului impuls (fig.36.IV.*b*) ;

— după terminarea impulsului 90°, toți vectorii $\vec{M}_i$ sînt așezați în planul ecuatorial în direcția axei y' (fig. 36.IV.*c*) ;

— după încetarea impulsului are loc amortizarea precesiei libere, care duce la împrăștierea izocromaților de spin în evantai (*weer*) așezați în planul $x'y'$ (fig.36.IV.*d*) ;

— după timpul τ acționează un impuls de 180° de durată 2 t_i și, ca rezultat, toți vectorii $\vec{M}_i$ se rotesc cu 180° în jurul lui x' (fig. 36.IV.*e*) ;

— după terminarea impulsului de 180°, fiecare dintre vectorii $\vec{M}_i$ în sistemul rotitor continuă să se mişte în direcţia precedentă. Totuşi, după acest impuls, mişcarea nu produce împrăştierea, ci strîngerea vectorilor (fig. 36.IV.*f*);

— după timpul 2τ de la începutul primului impuls, toţi vectorii magnetizare care se găsesc în planul $x'y'$ vor avea aceeaşi direcţie şi dau un moment magnetic rezultant puternic, cu direcţia contrară axei y' (fig.36.IV.*g*). Aceasta determină producerea în bobina receptoare a unui semnal, numit „semnal-ecou". După obţinerea ecoului de spin, vectorii $\vec{M}_i$ se împrăştie din nou şi se observă amortizarea obişnuită a precesiei libere (fig. 36.IV.*h*).

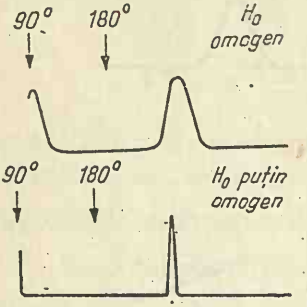


Fig. 37.IV

Atît forma semnalului ecou, cît şi cea a semnalului de amortizare depind de legea de împrăştiere în evantai a momentelor magnetice. În figura 37.IV sînt date semnalele de ecou de spin la impulsuri 90 — 180°.

Ecuaţiile lui Bloch în cazul fenomenelor tranzitorii de rezonanţă devin mult mai simple. În cazul cînd se folosesc impulsuri succesive de 90°, după impulsul al doilea se obţine un semnal de amortizare al precesiei libere, care lipseşte în cazul folosirii impulsurilor de 90 — 180°. Acest proces este caracterizat prin funcţia

$$f = 1 - \exp(-\tau/T_1). \qquad (363.IV)$$

Aceasta înseamnă că acţiunea celui de-al doilea impuls duce la un semnal de amortizare al precesiei libere, a cărui amplitudine este mai mică decît amplitudinea primului semnal de f ori.

Fenomenul de ecou de spin are o largă întrebuinţare, în special în studiul relaxării nucleare, pentru determinarea timpilor de relaxare T_1 şi T_2.

4.3. *Metodica experimentală a rezonanţei nucleare*

Rezonanţa magnetică nucleară se pune în evidenţă printr-o absorbţie de energie de la cîmpul magnetic de radiofrecvenţă aplicat asupra sistemului de spini dispus în cîmp magnetic static. Metodele de bază folosite în studiile de rezonanţă magnetică nucleară sînt cele care rezultă din însăşi teoria fenomenului, şi anume metodele staţionare, în care cîmpul de radiofrecvenţă este aplicat continuu, şi metoda de impulsuri, în care cîmpul este aplicat în intervale scurte t_i .

4.3.1. Metode staționare

În cadrul acestor metode, absorbția de rezonanță este observată prin introducerea probei într-un circuit de radiofrecvență care în momentul rezonanței va înregistra o schimbare a parametrilor săi electrici. O foarte simplă schemă de principiu a unui montaj de rezonanță nucleară este dată în figura 38.IV. Proba care conține nucleele de studiat se introduce în cîm-

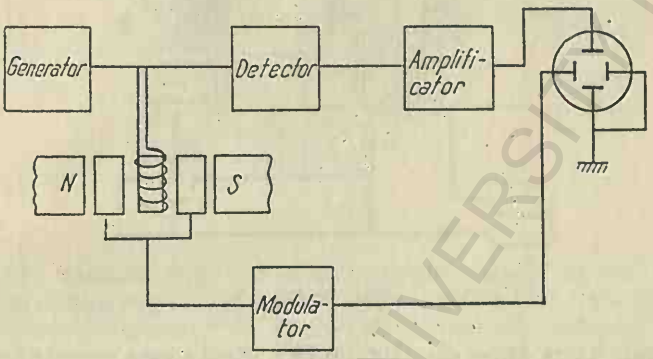


Fig. 38.IV

pul magnetic $\vec{H}_0$. Momentele magnetice nucleare se vor orienta de-a lungul cîmpului magnetic, dînd un moment rezultant macroscopic $\vec{M}$. Dacă în jurul probei se înfășoară o bobină cu axa perpendiculară pe direcția lui $\vec{H}_0$ și i se aplică o tensiune de radiofrecvență, prin probă va lua naștere un cîmp oscilant slab $\vec{H}_1$ ($H_1 \ll H_0$). Cînd valoarea acestei frecvențe începe să se apropie de frecvența de rezonanță, cîmpul H_1 începe să depărteze vectorul $\vec{M}$ de direcția lui $\vec{H}_0$. La rezonanță $\vec{M}$ își va schimba orientarea față de direcția cîmpului prin absorbția unei energii de la cîmpul $\vec{H}_1$. Această absorbție de energie va produce o scădere a tensiunii pe conturul din care face parte bobina. Căderea de tensiune se detectează, se amplifică și se aplică pe plăcile unui oscilograf. Pentru a observa absorbția de rezonanță, de obicei frecvența generatorului de radiofrecvență rămîne constantă, iar cîmpul magnetic static se modulează cu o frecvență de 25 — 50 Hz și o amplitudine de cîțiva Oe.

În funcție de modul de recepționare al absorbției de rezonanță, fenomenul descris mai sus se împarte în două categorii : la prima, folosită pentru prima dată în 1947 de Purcell, Torrey și Pound, bobina receptoare și emițătoare sînt unificate și poartă denumirea de *rezonanță nucleară*

iar la a doua, folosită de Bloch, Hansen şi Packard, bobina receptoare este separată de bobina emiţătoare şi montată perpendicular pe ea, metoda numindu-se *inducţie nucleară*.

Ambele metode sînt folosite în practică în mod curent, principiul metodei fiind foarte asemănător. În metoda inducţiei, cele două bobine au

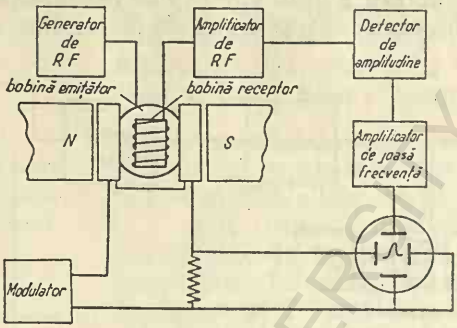


Fig. 39.IV

axele perpendiculare între ele (fig. 39.IV). Proba este aşezată în interiorul bobinei receptoare, a cărei axă este perpendiculară atît pe axa bobinei emiţătoare, cît şi pe axa cîmpului magnetic $\vec{H}_0$. Prin urmare, semnalul care apare în bobina receptoare este produs numai de absorbţia energiei nucleelor. Astfel, în metoda inducţiei, separarea semnalului de tensiunea de radiofrecvenţă se realizează datorită aşezării geometrice corespunzătoare a celor două bobine, în timp ce la prima metodă se realizează prin echilibrarea circuitelor de radiofrecvenţă. Pentru observarea absorbţiei, bobina este în legătură cu un amplificator (eventual pentru semnalele slabe un amplificator de bandă îngustă şi un detector de fază), semnalul de ieşire fiind aplicat pe plăcile osciloscopului.

Metoda inducţiei nucleare este folosită în special datorită posibilităţii sale de a determina semnul momentului magnetic nuclear. În domeniul spectroscopiei de înaltă rezoluţie, ambele metode au aceleaşi posibilităţi de aplicare; totuşi, pentru studii la diferite temperaturi, sistemul cu o singură bobină este mai practic, datorită unei simplităţi a construcţiei şi acordului.

4.3.1.1. *Metoda în punte.* Dezvoltarea spectroscopiei de rezonanţă magnetică nucleară a determinat construirea unor spectrografe foarte sensibile care pun în evidenţă structura fină a spectrelor de rezonanţă. Acestea poartă denumirea de *spectrografe de înaltă rezoluţie.*

În locul spectrografului simplu, la care absorbţia de energie se manifestă direct în conturul de radiofrecvenţă, se folosesc scheme complexe în punte (de radiofrecvenţă), care la ieşire transmit numai schimbarea

tensiunii condiționate de absorbția de energie în probă și în același timp micșorează mult amplitudinea de zgomot a generatorului la intrarea în amplificator. Un astfel de spectrometru este arătat în figura 40.IV. Bobina

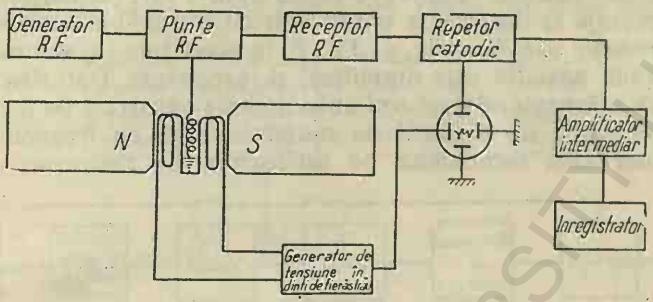


Fig. 40.IV

cu probă este așezată într-una din ramurile punții de radiofrecvență. Cealaltă ramură este construită cu un contur identic, dar nu este introdusă în cîmp magnetic. Semnalele de la ambele contururi, ajungînd la intrarea

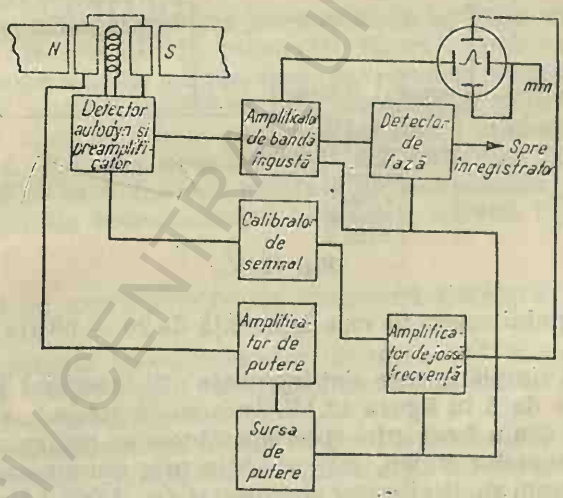


Fig. 41.IV

în preamplificator, se scad unul pe celălalt, datorită existenței între cele două ramuri a unui cablu de lungime (1/2) λ, unde λ este lungimea de undă a generatorului. La rezonanță, puntea se dezechilibrează și produce fie semnalul de absorbție, fie cel de dispersie, fie o combinație a lor, în dependență de faza și de amplitudinea din acordarea punții.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ IAȘI

Şi aici, pentru observarea semnalelor slabe după amplificatorul de înaltă frecvenţă sînt incluse un amplificator de bandă îngustă şi un detector de fază (amplificator sensibil la fază).

4.3.1.2. *Montaje autodine.* Pentru studiul liniilor largi la corpurile solide, se folosesc montaje la detecţie a semnalelor cu o sensibilitate mai mică, numite *spectrometre autodine* (fig. 41.IV). Şi în acest montaj semnalul care iese din detectorul autodin este amplificat şi înregistrat. Datorită liniilor largi care trebuie măsurate, detectorul autodin este construit pe principiul unui generator-receptor de oscilaţii de radiofrecvenţă cu frecvenţă reglabilă. Pentru observarea semnalelor pe osciloscop, de asemenea se foloseşte

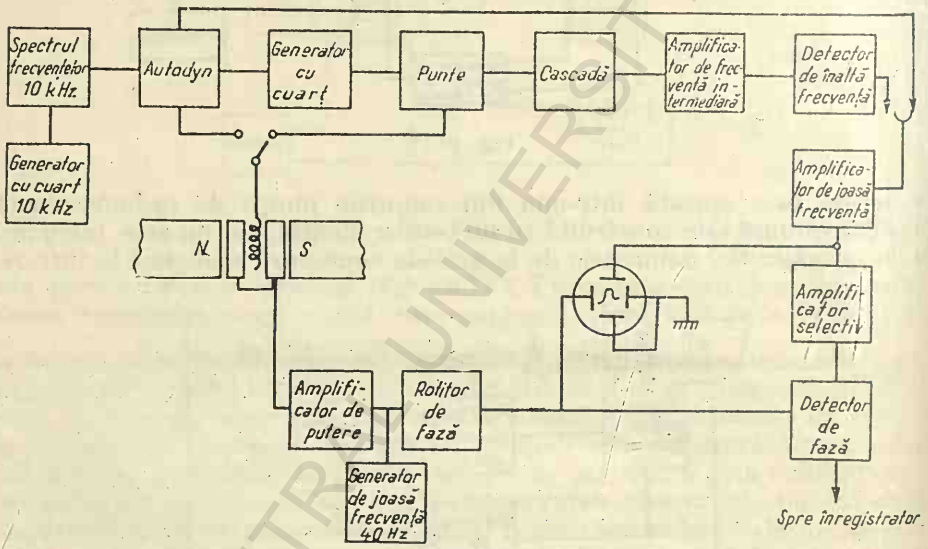


Fig. 42.IV

modularea cîmpului magnetic cu o frecvenţă de 20 — 50 Hz şi amplitudine de cîţiva Oe.

O schemă simplă în care sînt înglobate atît montajul în punte, cît şi cel autodin este dată în figura 42.IV. În această schemă, etalonarea cîmpului magnetic sau a frecvenţei corespunzătoare se realizează cu ajutorul spectrului frecvenţelor-etalon, care se obţin prin amestecarea armonicelor superioare ale unui multivibrator sincronizat (cu 1 000 kHz) cu frecvenţe multiplu de 10 kHz.

4.3.2. Metode în impulsuri

Metodele de impulsuri de rezonanţă nucleară se bazează pe fenomenul ecoului de spin. Cu ajutorul unor astfel de spectrometre se pot primi informaţii asupra mecanismului de relaxare în mod direct din timpul de amorti-

zare a amplitudinii semnalului. În aceste montaje apar o serie de deosebiri față de metodele staționare, legate atît de necesitatea respectării stricte a variației în timp a cîmpului de radiofrecvență, cît și de alte condiții caracteristice legate de H_1, de omogenitatea cîmpului etc.

Schema simplificată a unui montaj de ecou de spin este dată în figura 43.IV și constă din patru părți principale. Generatorul de radiofrecvență

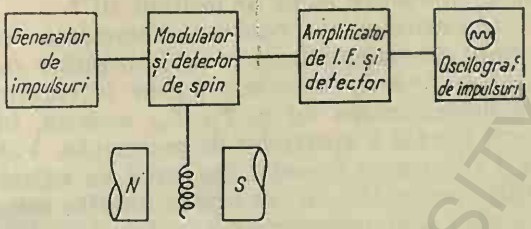


Fig. 43.IV

produce impulsuri dreptunghiulare de o anumită durată t_i și cu intervalul τ între ele. În calitate de detector de spin se folosesc scheme în punte. Deoarece în timpul măsurătorilor propriu-zise nu acționează cîmpul de radiofrecvență, nu este necesar un montaj de compensare pentru micșorarea tensiunii la ieșirea punții.

În aceste montaje, bobina joacă rolul de emițător în timpul acțiunii impulsului și de receptor în intervalul dintre impulsuri. Ca scheme în punte se folosesc scheme simple, care dau numai semnalul de absorbție. Semnalul este ulterior amplificat prin cascadele de radiofrecvență, detectat și aplicat apoi pe plăcile unui oscilograf în impulsuri.

În cazul cînd sînt necesare impulsuri puternice de radiofrecvență, este de dorit să se folosească montaje de compensare pentru protecția amplificatorului de supraîncărcare în timpul acțiunii impulsului.

4.3.3. Tipuri de spectrometre de rezonanță nucleară

În construcția spectrometrelor de rezonanță nucleară moderne se ridică o serie de probleme de a căror rezolvare depind în mare măsură performanțele aparatului. Astfel:

— cîmpul magnetic constant să fie foarte omogen (de ordinul 10^{-8}) și cît mai constant. Nestabilitatea cîmpului să nu depășească 10^{-9} pentru evitarea lărgirii suplimentare a liniei de rezonanță;

— absorbția să fie cît mai stabilă, respectiv să fie îndeplinită condiția $dH_0/dt \ll \delta(\delta H_0)^2$, unde δH_0 este lărgimea liniei, măsurată în unități de cîmp, iar dH_0/dt viteza de variație a cîmpului. În caz contrar apar procese nestaționare care deformează linia de rezonanță;

— amplitudinea cîmpului H_1 să nu depășească valori prea mari pentru a se evita saturația, conform relației $H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$;

— pentru o măsurare cît mai precisă a liniei de absorbție, este necesar ca raportul semnal/zgomot să fie cît mai ridicat. Acest raport crește de obicei o dată cu creșterea frecvenței și a factorului de calitate a circuitului, depinzînd în același timp de raportul T_2/T_1, caracteristic fiecărei specii de nuclee;

— temperatura mediului să fie cît mai constantă;

— stabilitatea frecvenței la aparatele care lucrează cu frecvențe standard trebuie de asemenea să fie de ordinul 10^{-9}.

Scopul experimentelor de rezonanță nucleară este determinarea precisă a raportului giromagnetic și a mecanismelor de interacțiune în sistemul de spini din probă, caracterizat prin interacțiunea spin-spin și spin-rețea, adică determinarea lui γ, T_1, T_2, aceasta, bineînțeles, presupunînd o structură simplă a spectrelor de rezonanță. Valorile lui T_1 și T_2 variază de la 10^{-6} s la cîteva minute. Deoarece nu există metode cu aplicabilitate în toate domeniile se vor aplica diferite metode în funcție de specificul determinării și de caracteristicile substanței. Cîteva dintre condițiile mai importante pentru orientare pot fi:

— amplitudinea semnalului a este proporțională cu $N\sqrt{T_2/T_1}$, unde N este densitatea de momente magnetice; T_2/T_1 pentru lichide și gaze poate fi $\cong 1$, iar pentru solide $T_2 \ll T_1$. Pentru $T_2/T_1 \ll 1$ se pot folosi ambele tipuri de detector de spin, dar din cauza unei sensibilități ceva mai mari se recomandă detectorul autodin. Pentru $T_2/T_1 \cong 1$ se folosesc spectrometre cu detector în punte. O mare importanță prezintă lărgimea liniei. Liniile foarte largi ($T_2 < 10^{-3}$s) se pot evidenția cu ajutorul schemelor în punte sau autodine. La liniile înguste se folosesc schemele în punte;

— la o viteză prea mare a modulării se produce o nesimetrie în forma liniei, care poate duce la greșeli atît la determinarea lui γ, cît și a lui T_2, fapt de care se ține cont în experiment;

— pentru calculul valorilor T_1 și T_2 se folosesc, de la caz la caz, montaje în punte sau metoda ecoului de spin, ultima în special pentru timpii $T_2 > 10^{-3}$s.

Mai trebuie adăugat, că dacă despicarea studiată nu depinde de frecvența de rezonanță, atunci pentru analiza structurii fine uneori se folosesc cîmpuri foarte slabe (<1 Gs). În acest caz se complică însă aparatura pentru înregistrarea semnalelor foarte slabe și apar de asemenea perturbații ale omgenității de la cîmpul magnetic terestru.

BIBLIOGRAFIE

1. S. V. Vonsovski. S. V. Grum-Grjimailo, V. I. Cerepanov, A. N. Meni, D. T. Sviridov, Iu.F. Smirnov, A.E. Nikiforov, *Teoria kristalliceskovo polia i opticeskie spektri primesnih ionov s nezapolnenoi d-obolocikoi*, Izd. „Nauka", G.R.F.M.L., Moskva, 1969.
2. Joseph Callaway, *Energy band theory*, Academic Press, New York — Londra, 1964, Izd. „Mir", Moskva, 1969.
3. G. Mastacan și Al. Ciocănel, *Studiul cristalelor cu raze X*, Edit. tehnică, București, 1962.
4. Al. Codarcea, *Mineralogie*, vol. I, *Cristalografie*, Edit. didactică și pedagogică, București, 1965.
5. Ch. Kittel, *Introduction to solid state physics*, ed. 2, New York — Londra, 1956.
6. A. I. Anselm, *Vedenie v teoriu poluprovodnicov*, G.R.F.M.L., Moskva-Leningrad, 1962.
7. P. S. Kireev, *Fizika poluprovodnikov*, Izd. „Visșaia școla", Moskva, 1969.
8. L.D. Landau, A. I. Ahiezer, E. M. Lifșit, *Kurs obșcei fiziki*, Izd. „Nauka", G.R.F.M.L., Moskva, 1969.
9. H. Colan, M. Filipescu, E. Bicsak, *Studiul metalelor*, Edit. didactică și pedagogică, București, 1968.
10. H. Schumann, *Metalurgia fizică*, Edit. tehnică, București, 1962.
11. O. P. Naumkin, V. F. Terehova, *Voprosi teorii i primenenia redkozemelinth metallov*, Izd. „Nauka", Moskva, 1964, p. 112—115.
12. E. M. Savițki, V. F. Terehovà, I. V. Burov, I. A. Markova, O. P. Naumkin, *Splavi redkozemelinth metallov*, Izd. Akad. Nauk SSSR Moskva, 1962.
13. S. V. Vonsovski, Articol introductiv la *Magnitnaia structura ferromagnetikov*, Izd. inostr. literaturi, Moskva, 1959.
14. P. Weiss, J. de Phys., **6**, 661 (1907).
15. F. Bitter, Phys. Rev. **38**, 1903 (1931).
16. N. S. Akulov, M. V. Dehtear, Ann. der Phys., **15**, 750 (1932).
17. L. Dijkstra, U. Martius, Rev. Mod. Phys., **25**, 146 (1953).
18. H. J. Williams, R. M. Bozorth, W. Shockley, Phys. Rev., **75**, 155 (1949).
19. H. J. Williams, V. Shockley, Phys. Rev., **75**, 178 (1949).
20. Ia. I. Frenkel, Ia. G. Dorfman, Nature, **126**, 274 (1930).
21. L. D. Landau, E. M. Lifșit, Sow. Phys., **8**, 153 (1935).
22. E. M. Lifșit, J.E.T.F., **15**, 97 (1954).
23. S. V. Vonsovski, *Teoria modernă a magnetismului*, Edit. tehnică, București, 1956.
24. L. Néel, Cahiers de phys., **25**, 21 (1944).
25. E. I. Kondorski, DAN SSSR, **63**, 507 (1948).
26. J. Goodenough, Phys. Rev., **95**, 917 (1954); **102**, 356 (1956).
27. L. Bates, D. Martin, Proc. Phys. Soc., **69 B**, 145 (1956).
28. S. Chikazumi, K. Suzuki, J. Phys. Soc. Japan, **10**, 523 (1955).
29. W. Stephan, Ann. der Physik, **6**, *15*, 337 (1955).
30. R. Pearson, Proc. Phys. Soc., **70 B**, 441 (1957).
31. *Technic for electron microscopy*, Blackwell Scientific Publications Oxford, 1961; Izd.„Mir", Moskva, 1965.

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

32. D. Craik, Proc. Phys. Soc., **69 B**, 647 (1956).
33. P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan, *Electron microscopy of thin crystals*, Butterworths, Londra 1965 ; Izd. „Mir", Moskva, 1968.
34. M. E. Hale, H. W. Fuller, H. Rubinstein, J. Appl. Phys., **30**, 789 (1959).
35. H. W. Fuller, M. E. Hale, J. App. Phys., **31**, 238 (1960).
36. J. Silcox, Phil. Mag., **8**, 7 (1963) ; **8**, 1395 (1963).
37. R. H. Wade, Proc. Phys. Soc., **79**, 1237 (1962).
38. J. T. Michalak, R. C. Glenn, J. Appl. Phys., **31**, 1261 (1961).
39. M. J. Marcinkowski, B. M. Poliak, Acta Met., **12**, 179 (1964).
40. P. Delavignette, S. Amelinckx, Appl. Phys. Lett., **2**, 236 (1963).
41. H. Pfisterer, E. Fuchs, W. Liesk, Naturwiss., **49**, 178, (1962).
42. M. Tanaka, N. Kitamura, G. Honjo, J. Phys. Soc. Japan, **17**, 1197 (1962).
43. H. Blank, S. Amelinckx, Appl., Phys. Lett., **2**, 140 (1963).
44. J. W. Menter, Proc. Roy. Soc., **A 236**, 119 (1956).
45. T. Komoda, Jap. J. Appl. Phys., **3**, 122 (1964).
46. T. Komoda, Optik, **21**, 93 (1964).
47. H. Hashimoto, R. Uyeda, Acta Cryst., **10**, 143, (1957).
48. D. W. Pashley, J. W. Menter, G. A. Bassett, Nature, **179**, 752 (1957).
49. R. D. Heidenreih, *Fundamentals of transmission electron microscopy*, Interscience Publishers, New York — Londra — Sydney, 1964.
50. Jeol News, **3**, 3 (1965).
51. E. W. Müller, Z. Phys., **106**, 132 (1937).
52. E. W. Müller, Z. Phys., **106**, 541 (1937).
53. T. T. Tsong, E. W. Müller, J. Appl. phys., **38**, 9, 3531 (1967).
54. E. W. Müller, Uspehi. fiz. nauk, **LXXVII**, *3*, 481 (1962).
55. E. W. Müller, Z. Phys., **136**, 131 (1951).
56. E. W. Müller, Z. Phys., **120**, 270 (1943).
57. E. W. Müller, Z. Naturforsch., **5 a**, 437 (1950).
58. T. T. Tsong, F. W. Müller, J. Appl. Phys., **38**, 2, 545 (1967).
59. C. A. Wert, R. M. Thomson, *Physics of solids*, McGraw-Hill Book Comp., New York—San Francisco — Toronto — Londra, 1964.
60. G. F. Kosolapov, *Rentgenografia* G. I., „Visşaia şkola", Moskva, 1962.
61. D. Bally, *Metode fizice în studiul corpului solid*, Edit. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1966.
62. L. V. Azároff, M. J. Buerger, *The powder method in X-ray crystallography*, New York — Toronto — Londra, 1958 ; Izd. inostranoi literaturi, Moskva, 1961.
63. Iuliu Pop şi V. Niculescu , *Metode fizice în studiul structurii corpului solid*, Universitatea „Babeş-Bolyai" Cluj, 1969.
64. G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, 1962.
65. G. E. Bacon, *Applications of Neutron Diffraction in Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1963.
66. E. L. Stoliarova, *Neitronnie spektrometri i ih primenenie v prikladnih zadaciah*, Atomizdat, Moskva, 1969.
67. Iu. G. Abov, A. D. Gulko, P. A. Krupciţki, *Poliarizovannie medlennie neitroni*, Atomizdat, 1966.
68. Iu. A. Iziumov, R. P. Ozerov, *Magnitnaia neitronografia*. Izd. „Nauka", Moskva, 1966.
69. L. Néel, Ann. Phys., **17**, 61 (1932).
70. L. Néel, Ann. Phys., **5**, 232 (1936).
71. L. Néel, Ann. Phys., **3**, 137 (1948).
72. Y. Yafet, C. Kittel, Phys. Rev. **87**, 290 (1952).
73. E. Prince, Acta Cryst., **10**, 554 (1957).
74. A. S. Borovik-Romanov, M. P. Orlova, JETF, **31**, 579 (1956).
75. I. E. Dzialoşinski, JETF, **32**, 1547 (1957).
76. I. E. Dzialoşinski, JETF, **33**, 1454 (1957).
77. A. Yoshimori, J. Phys. Soc. Japan, **14**, 807 (1959).
78. W. C. Koehler, Acta Cryst., **14**, 535 (1961).
79. G. Shirane, Acta Cryst., **12**, 282 (1959).
80. Iuliu Pop, *Magnetismul pământurilor rare*, Edit. Academiei, Bucureşti, 1968.

81. M. A. Krivoglaz, *Teoria rasseiania rentgenovskih lucei i teplovîh neitronov realinîmi cristallami*, Izd. „Nauka", Moskva, 1967.
82. A. E. Siegman, *Microwave solid-state masers*, McGraw-Hill Book Comp. New York — San Francisco — Toronto — Londra, 1964; Izd. „Mir", Moskva, 1966.
83. V. Sergiescu, *Introducere în fizica solidului*, Edit. tehnică, București, 1956.
84. H. Jons, *The theory of Brillouin zones and electronic states in crystals*, ed. 2, North-Holland Publishing Comp., Amsterdam; Izd. „Mir", Moskva, 1968.
85. A. R. Makintoș, *Fermi-poverhnosti metallov*, în *Kvantovaia macrofizika*, Izd. „Nauka", G.R.F.M.L., Moskva, 1967.
86. J. M. Ziman, *Electrons and phonons*, Oxford at the Clarendon Press, 1960, Izd. inostr. literaturî, Moskva, 1962.
87. C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, John Wiley & Sons, Inc., New York—Londra, 1963; Izd. „Nauka", G.R.F.M.L., Moskva, 1967.
88. S. V. Vonsovski, Iu. A. Iziumov, UFN, **LXXVII**, *3*, 377 (1962).
89. A. B. Pippard, Phil. Trans., **A 250**, 325 (1957).
90. J. M. Ziman, *Principles of the theory of solids*, Cambridge at the University Press, 1964; Izd. „Mir", Moskva, 1966.
91. J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1932.
92. S. A. Altșuler, B.M. Kozîrev, *Electronnîi paramagnitnîi rezonans*, Fizmatgiz, Moskva, 1961.
93. Ioan Ursu, *Rezonanța electronică de spin*, Edit. Academiei, București, 1965.
94. G. E. Pake, *Paramagnetic Resonance*, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1962; Izd. „Mir", Moskva, 1965.
95. D. J. E. Ingram, *Free radicals as studied by electron spin resonance*, Butterworths Scientific Publications, Londra, 1958; Izd. inostr. literaturî, Moskva, 1961.
96. *NMR and EPR Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford — Londra — New York — Paris, 1960; Izd. „Mir", Moskva, 1964.
97. L. A. Bliumenfeld, V. V. Voevodski, A. G. Semenov, *Primenenie electronnovo paramagnitnovo rezonansa v himii*, Izd. Sibirskovo otdelenia ANSSSR, Novosibirsk, 1962.
98. M. M. Zaripov, L. Ia. Șekun, *Paramagnitnîi rezonans*, Fizmatgiz, Moskva, 1964, p. 5—40.
99. G. Cristea, comunicare particulară, 1967.
100. W. Low, *Paramagnetic resonance in solids*, Academic Press, New York — Londra 1960; Izd. inostr. literaturî Moskva, 1962.
101. I. Ința, V. Niculescu, St. cerc. fiz. **22**, 279 (1970).
102. R. L. White, I. H. Solt, Phys. Rev., **104**, (1956).
103. J. F. Dillon, Bull. Am. Phys. Soc., **1**, 125 (1956).
104. L. R. Walker, Phys. Rev., **105**, 390 (1957).
105. C. Kittel, Phys. Rev., **110**, 1295 (1958).
106. E. M. Seavey, P. E. Tannenwald, Phys. Rev. Lett., **1**, 168 (1959).
107. G. T. Rado, J. Appl. Phys., **32**, 129 S (1961).
108. *Ferromagnitnîi rezonans*, Gos. Izd. Fiz.-Mat. Lit., Moskva, 1961.
109. M. Sparks, *Ferromagnetic Relaxation Theory*, New York, McGraw-Hill Book Comp., 1964.
110. R C. Le Graw, E. G. Spencer, C. S. Porter, Phys. Rev., **110**, 1311 (1958).
111. K. N. Muhin, *Vvedenie v iadernuiu fiziku*, Atomizdat, Moskva, 1965.
112. A. Lösche, *Kerninduktion*, VEB Deutscher Verlag der Wissenchaften, Berlin, 1957; Izd. inostr. literaturî., Moskva, 1963.
113. C. P. Slichter, *Principles of magnetic resonance*, Harper & Row Publishers, New York — Evanston — Londra, 1963; Izd. „Mir", Moskva, 1967.
114. A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, Oxford at the Clarendon Press, 1961; Izd. inostr. literaturî, Moskva, 1963.
115. I. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, *High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford 1965; Izd. „Mir", Moskva, 1968.
116. J. A. Pople, V. G. Schneider, H. J. Bernstein, *Spektrî iadernogo magnitnogo rezonansa visokogo razreșeniia*, Izd. inostr. literaturî Moskva, 1962.
117. T. J. Rowland, *Nuclear Magnetic Resonance in Metals*, Pergamon Press, Oxford — Londra — New York — Paris, Izd. „Metallurgia", Moskva, 1964.
118. E. A. Turov, M. P. Petrov, *Iadernîi magnitnîi rezonans v ferro i antiferromagnetikah*, Izd. „Nauka", G.R.F.M.L., Moskva, 1969.

Anexă

TABELĂ CU CONSTANTE UNIVERSALE

1.	Constanta gravifică	$6{,}67 \cdot 10^{-7}$ kg^{-1}.m.s^{-2}
2.	Volumul molar	$22{,}4146 \cdot 10^{-3}$ m^3
3.	Constanta gazelor	8,31436 Joule. mol^{-1}.grad^{-1}
4.	Numărul lui Avogadro	$6{,}0226 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
5.	Numărul lui Loschmidt	$2{,}68744 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}
6.	Constanta Boltzmann	$1{,}3804 \cdot 10^{-23}$ Joule. grad^{-1}
7.	Masa atomului de hidrogen	$1{,}6734 \cdot 10^{-27}$ kg
8.	Masa protonului	$1{,}6725 \cdot 10^{-27}$ kg
9.	Masa electronului	$9{,}107 \cdot 10^{-31}$ kg
10.	Sarcina electronului	$-1{,}602 \cdot 10^{-19}$C
11.	Constanta Plank h	$6{,}6256 \cdot 10^{-34}$ Joule. s.
12.	Constanta Plank $\hbar$ $(= h/2\pi)$	$1{,}0545 \cdot 10^{-34}$ Joule.s
13.	Sarcina specifică a electronului (e/m)	$1{,}7588 \cdot 10^{11}$ C.kg^{-1}
14.	Permitivitatea electrică absolută a vidului (ε_0)	$8{,}856.10^{-12}$ F.m^{-1}
15.	Permitivitatea magnetică absolută a vidului (μ_0)	$4\pi 10^{-7}$ H.m^{-1}
16.	Viteza luminii în vid (c)	$2{,}9979 \cdot 10^8$m.s^{-1}
17.	Magnetonul nuclear (μ_n)	$5{,}0505 \cdot 10^{-24}$ erg.Oe^{-1}
18.	Raza Bohr (a_0)	$0{,}529167 \cdot 10^{-10}$ m
19.	Lungimea Compton pentru electron $(\lambda\!\!\!^{-} = \hbar/mc)$	$3{,}861 \cdot 10^{-13}$ m
20.	Raza clasică a electronului $(r_0 = \hbar^2/me^2)$	$2{,}8175 \cdot 10^{-5}$ m
21.	Momentul magnetic al neutronului	$-1{,}913\mu_n$

Biblioteca Centrala Universitara
BIBLIOTECA DE FIZICĂ
Proveniența: acu
Prețul: 22 lei

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY